



FACULTAD DE CIENCIAS  
Departamento de Química Física Aplicada

**HIDROGENOLISIS DE GLICEROL A 1,2-PROPANODIOL  
CON CATALIZADORES BINARIOS DE COBRE**

Memoria para aspirar al grado de  
DOCTOR

**Desirée Durán Martín**

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Madrid, 2011





**Desirée Durán Martín**

**HIDROGENOLISIS DE GLICEROL A 1,2-PROPANODIOL  
CON CATALIZADORES BINARIOS DE COBRE**

**Memoria para aspirar al grado de  
DOCTOR**

**Director:**

**Dr. D. Rafael Mariscal López**

**Investigador Científico**

**Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (CSIC)**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**Dpto. Química-Física Aplicada**

**Madrid, 2011**





## **Agradecimientos**

*El presente trabajo de Tesis Doctoral se ha desarrollado en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICP-CSIC) dentro del programa de doctorado de Química Física Aplicada interuniversitario con mención de calidad de la Universidad Autónoma de Madrid bajo la dirección del Dr.D. Rafael Mariscal López al que agradezco su dedicación y la dirección de esta Tesis.*

*Quiero agradecer al Dr.D. Manuel López Granados sus aportaciones y sugerencias, así como su ayuda en la discusión de los resultados.*

*Agradezco al Prof. Dr.D. José Luis García Fierro la oportunidad brindada de formar parte de su grupo de trabajo, por sus palabras de apoyo y la atención prestada en todo momento, sobre todo por su valiosa ayuda en las medidas de XPS.*

*Deseo expresar mi gratitud a la Dra. Dña. Catherine Pinel por la posibilidad que me dio de realizar una estancia de investigación bajo su supervisión en el grupo de “Valorisation des bioressources et chimie verte” del Institute de Recherches sur la Catalyse et l’Environnement de Lyon (IRCELYON, Francia). Por su enriquecedor trato científico, pero sobre todo personal, por su gran dedicación y ayuda más allá de lo meramente profesional y por hacerme sentir como en casa. No me olvido de todo su grupo de investigación, que hicieron lo imposible por facilitar mi trabajo, sobre todo Florian Auneau, siempre dispuesto a ofrecermme su ayuda. Y en especial a Guillaume Aubert, del que nunca me han faltado palabras de ánimo y apoyo y que sin duda se ha convertido en un gran amigo.*

*Asimismo, quiero agradecer al Dr. D. Markus Niederberger y a los miembros del “Multifunctional Materials Department” del Swiss Federal Institute of Technology de Zurich (ETH, Suiza) que pusieron a mi disposición todas las facilidades para hacer mi estancia más provechosa y agradable.*

*Agradezco al Dr.D. José Manuel López Poyato que haya aceptado ser Tutor de este trabajo. Al Dr. D. François Figueras, Director Emérito del Institute de Recherches sur la Catalyse et l’Environnement de Lyon (IRCELYON, Francia), a la Dra. Dña. Consuelo Álvarez Galván perteneciente al Departamento de Química Inorgánica del Instituto Fritz Haber (Berlín, Alemania) y a la Dra. Dña. Anna E. Lewandowska perteneciente a la Escuela de Química de la Universidad de Cardiff (Reino Unido) por aceptar amablemente evaluar esta Tesis Doctoral permitiéndome optar al Grado de Doctor con Mención Europea.*

*Debo agradecer al Ministerio de Educación la financiación recibida a través de la concesión de una beca F.P.U. que me ha permitido realizar esta Tesis Doctoral.*

*Quiero agradecer a los diferentes servicios del Instituto de Catálisis todas las facilidades prestadas, así como a los servicios de apoyo a la investigación pertenecientes a la Universidad Autónoma de Madrid y a la Universidad de Málaga por todos los análisis realizados.*

*A todos mis compañeros del Instituto, principalmente a los del grupo de Energía y Química Sostenibles, sin olvidar a los que ya se han ido. Sin embargo, representan un número tan elevado que me impide citarlos. Agradezco a todos la ayuda prestada.*

*Al Dr. D. Enrique Rodríguez Castellón, que de alguna forma siempre me ha acompañado a lo largo de este camino, desde los primeros años de mi carrera universitaria y posteriormente permitiéndome colaborar en el grupo de investigación del “Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía” de la Universidad de Málaga. Asimismo, al Dr. D. Pedro Maireles Torres, por ser el “culpable” que me motivó a comenzar mi Tesis Doctoral.*

*A mis amigos, muy especialmente a los que me han sufrido más de “cerca” Javi, Rafa, Gofuen y Ana, a pesar de los muchos kilómetros que nos separan.*

*Sin duda, los que merecen una mención especial son mis padres y hermanos, sin ellos yo no hubiera llegado hasta aquí. Gracias por vuestra ayuda incondicional, por aguantarme y animarme siempre.*

*Y a José Ángel, que me ha acompañado a lo largo de todos los momentos malos y no tan malos vividos durante estos años. Gracias por tu apoyo constante e insustituible y por ayudarme sin esperar nada a cambio porque de no estar a mi lado este camino no habría llegado a buen fin.*

*A todos, muchas gracias.*

*A mis padres.*

*A mis hermanos Virginia, Israel y Jonatan.*



“La vida no es fácil, para ninguno de nosotros.  
Pero... ¡Qué importa! Hay que perseverar y,  
sobre todo, tener confianza en uno mismo.  
Hay que sentirse dotado para realizar alguna cosa  
y que esa cosa hay que alcanzarla,  
cueste lo que cueste”

Marie Curie.  
Premio Nobel de Física (1903) y de Química (1911)



### Estructura de la Tesis Doctoral

Con objeto de facilitar la lectura y entendimiento de la presente memoria de Tesis Doctoral, se ha considerado oportuno incluir en primer lugar una descripción breve del contenido y distribución de la misma.

En cuanto a la **distribución**, la memoria comienza con un listado de los acrónimos y la simbología empleados en el manuscrito, para un mejor manejo y facilitar la lectura. Así mismo, se recoge la relación de los títulos de las tablas y figuras para su rápida localización en la memoria. Continúa con un **índice general** del manuscrito, y tras éste, la Tesis Doctoral comienza con un **resumen**, redactado tanto en inglés como castellano, que pretende dar una idea general del contenido de la misma, introduciendo al lector en el trabajo realizado de una manera sencilla y directa. A continuación se desarrollan los **siete capítulos** que la componen, donde cada uno posee un índice propio que indica los apartados del mismo, finalizando a su vez cada uno de ellos con **una relación de la bibliografía utilizada**. En general, se ha utilizado una base de datos de unas 300 referencias bibliográficas. Finalmente, se incluye un breve Curriculum Vitae de la autora de esta memoria.

En cuanto al **contenido**, el **primer capítulo** consiste en una **introducción**, que si bien no pretende ser un *estado del arte* de la temática, expone la importancia relativa de la misma, y trata de una manera general cual es el planteamiento del trabajo que se quiere abordar en esta investigación. El **segundo capítulo** recoge los **objetivos** que se han marcado y la **metodología** a utilizar para lograrlos. En el **tercer capítulo** se enumeran los reactivos comerciales empleados, indicando su grado de pureza, se describen las técnicas experimentales, los equipos de caracterización y reacción utilizados y se presenta una exhaustiva relación de los **métodos y condiciones experimentales** empleados en los diferentes ensayos. El propósito último de este capítulo es que los experimentos realizados puedan ser reproducidos en otros laboratorios. Indicar que en este capítulo no se describen los catalizadores estudiados ni su preparación, ya que se ha considerado más oportuno incluirlo en un apartado específico en los correspondientes capítulos. Los **capítulos cuarto, quinto y sexto de**

**resultados y discusión** de los mismos constituyen el núcleo de la Tesis Doctoral y en sus distintos apartados se ha incluido una introducción o antecedentes concretos que pretende ser un *estado del arte* de los temas específicos desarrollados en cada uno de ellos.

En el **capítulo cuarto** se estudian **catalizadores basados en Cu-ZnO**, tanto en la reacción de deshidratación de glicerol a acetol como en la reacción de hidrogenolisis de glicerol a 1,2-propanodiol en condiciones moderadas de presión y temperatura, estudiándose la reutilización del catalizador más activo en la reacción de hidrogenolisis. En el **capítulo quinto** se presenta una nueva serie de **catalizadores basados en Cu-ZrO<sub>2</sub>**, con composiciones similares a las del capítulo anterior para Cu-ZnO, en los que se ha sustituido el ZnO por ZrO<sub>2</sub>. Además, se estudia la estabilidad del catalizador más activo mediante su reutilización durante varios ciclos y su regeneración térmica mediante diferentes procesos. En el **capítulo sexto** se pretende mejorar las **propiedades catalíticas del catalizador Cu-ZrO<sub>2</sub>**, es decir su rendimiento a 1,2-propanodiol, sin disminuir la estabilidad del mismo. Para ello se sustituye el Zr parcial o totalmente por Ce. Se observa que el catalizador binario de Cu-CeO<sub>2</sub> es el que mejor comportamiento catalítico presenta; sin embargo, muestra baja estabilidad en la reacción de hidrogenolisis de glicerol y para mejorarla se incorporan distintas bases al medio de reacción. La Tesis Doctoral finaliza con un **séptimo capítulo** en el que se recogen las principales **conclusiones** derivadas del trabajo desarrollado, que se redacta tanto en español como en inglés.



**Listado de apéndices**

*I. Acrónimos y Simbología.....v*

*II. Simbología empleada en los diagramas de flujo.....xi*

*III. Indice de Tablas .....xv*

*IV. Indice de Figuras .....xxi*



**APÉNDICE I.**  
**ACRÓNIMOS Y SIMBOLOGÍA**



**LISTADO DE ACRÓNIMOS (en orden alfabético, Inglés-Español)**

1,2-PDO:	1,2-propanediol; 1,2-propanodiol
1,3-PDO:	1,3-propanediol; 1,3-propanodiol
1-PrOH:	1-propanol; 1-propanol
2-HA:	2-hydroxyacrolein; 2-hidroxiacroleína
2-PrOH:	2-propanol; 2-propanol
AcOH:	hydroxyacetone or acetol; hidroxiacetona o acetol
AES:	Auger Spectroscopy; Espectroscopia Auger
BET:	Brunauer-Emmett-Teller;
DOE:	Department Of Energy; Departamento de Energía de los Estados Unidos
EDXS:	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy; Espectroscopia de Energía dispersiva de rayos-X
EG:	1,2-ethaneodiol or ethylene glycol; 1,2-etanodiol o etilenglicol
EGA-MS:	Evolved Gas Analysis by Mass Spectrometry; Análisis de los gases emitidos por Espectrometría de Masas
FWHM:	Full Width at Half Maximum; Anchura de pico a mitad de altura
GA:	Glyceraldehyde; gliceraldehído
GOA:	Glycolaldehyde; glicolaldehído
HPLC:	High Performance Liquid Chromatography; Cromatografía líquida de alta eficacia
ICDD:	International Centre for Diffraction Data; Centro Internacional para Datos de Difracción
ICP-MS:	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry; Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acomplamiento Inductivo
NREL:	National Renewable Energy Laboratory; Laboratorio Nacional de Energía Renovable de Estados Unidos
PNNL:	Pacific Northwest National Laboratory; Laboratorio Nacional del Pacífico Noroeste de Estados Unidos
TCD:	Thermal Conductivity Detector; Detector de Conductividad Térmica

## ACRÓNIMOS Y SIMBOLOGÍA

---

TEM: Transmission Electron Microscopy; Microscopía Electrónica de Transmisión

TPA: Tungstophosphoric acid; ácido wolfrámicofosfórico

TPD: Temperature Programmed Desorption; Desorción a Temperatura Programada

TPR: Temperature Programmed Reduction; Reducción a Temperatura Programada

TXRF: Total Reflection X-ray Fluorescence; Fluorescencia de Rayos-X de Reflexión Total

USP: United States Pharmacopeia; Estándares de referencia para pureza farmacéutica de Estados Unidos

XPS: X-ray Photoelectron Spectroscopy; Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X

XRD: X-ray Diffraction; Difracción de rayos-X

<b><u>LISTADO DE SÍMBOLOS (en orden alfabético, Inglés-Español)</u></b>	<b><u>Unidades</u></b>
%v/v: volume-volume porcentaje; porcentaje en volumen	-
B.E.: Binding Energy; Energía de Ligadura	eV
B: Full width at half maximum; anchura del pico a la mitad de altura	°
C: BET model constant; constante del modelo BET	-
d: crystalline particle size; tamaño de partícula cristalina	nm
F: reducing stream total flow; caudal total de la corriente reductora	mL·min <sup>-1</sup>
Fi: sensitivity factor; factor de sensibilidad atómica para XPS	-
g: adsorbent weight; peso de adsorbente	g
h: Planck constant; constante de Planck ( $6.6262 \cdot 10^{34}$ )	J·s
I <sub>i</sub> : Peak intensity; Intensidad del pico	c.p.s.
K.E.: Kinetic Energy; Energía Cinética	eV
K: Scherrer constant equation; constante ecuación de Scherrer	-
K: Monti-Baiker parameter; parámetro de Monti-Baiker	s
K <sub>α</sub> : K line X-ray emission generated by internal electrons promotion from internal electronic stage; línea K de emisión de rayos X producida por el salto de electrones internos del nivel electrónico interno α.	-

L: Interplanar distance; distancia interplanar.	Å
M: Molar volume; volumen molar	cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>
N <sub>A</sub> : Avogadro number; número de Avogadro (6,022·10 <sup>23</sup> )	-
N <sub>i</sub> : scan spectrum cumulative; número de acumulaciones del espectro	-
P: Malet and Caballero parameter; parámetro de Malet y Caballero	K
P: Pressure; presión	Pa
P <sub>0</sub> : Saturation pressure; presión de saturación	Pa
ppb: Parts per billion; partes por billón	
ppm: Parts per million; partes por millón	
ppt: Parts per trillion; partes por trillón	
S <sub>BET</sub> : catalyst specific surface calculated by applying the BET method to the adsorption isotherm of N <sub>2</sub> at 77K; superficie específica del catalizador obtenida al aplicar el método BET a la isoterma de adsorción de N <sub>2</sub> a 77K	m <sup>2</sup> ·g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>
S <sub>H</sub> : hydrogen amount to reduce the reducible species; cantidad de H <sub>2</sub> para reducir todas las especies reducibles	mol
S <sub>1,2-PDO</sub> : 1,2-PDO selectivity; selectividad a 1,2-PDO	%
V <sub>ads</sub> : Adsorbed volume gas; volumen de gas adsorbido	cm <sup>3</sup>
V <sub>m</sub> : Monolayer volume; volumen de monocapa	cm <sup>3</sup>
X: glycerol conversion; conversión de glicerol	%
Y <sub>1,2-PDO</sub> : 1,2-PDO yield; rendimiento a 1,2-PDO	%
Z: Atomic number; número atómico	-

## ACRÓNIMOS Y SIMBOLOGÍA


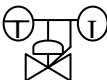






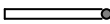







---

<b><u>LISTADO DE SÍMBOLOS EN LETRAS GRIEGAS (Inglés-Español)</u></b>	<b><u>Unidades</u></b>
$\lambda$ : wavelenght; longitud de onda.....	nm
$\theta$ : angle of incidence; ángulo de incidencia.....	°
$\Phi$ : molar fraction; fracción molar.....	-
$\beta$ : heating rate; velocidad de calentamiento.....	K·min <sup>-1</sup>
$\sigma$ : occupied area by an atom or molecule; área ocupada por un átomo o molécula.....	nm <sup>2</sup>
$\nu$ : frequency; frecuencia.....	s <sup>-1</sup>
$\Phi$ : spectrometer work function; función de trabajo del espectrómetro XPS	eV



**APÉNDICE II.**  
**SIMBOLOGÍA EMPLEADA EN**  
**LOS DIAGRAMAS DE FLUJO**



	Gas cilinder; Cilindro de gas		Pressure regulator; regulador de presión
	Mecanic filter; Filtro mecánico		Manual valve; válvula de cierre manual
	Mass flow controller; regulador de flujo másico		Check valve; válvula antiretorno
	Pressure indicator; Indicador de Presión		Temperature indicator; Indicador de temperatura
	Thernocuple; Termopar		Heating/cooling device; Elemento calefactor/enfriador
	Rotary pump; Bomba rotatoria		Turbomolecular pump; Bomba turbomolecular
	U quartz reactor; reactor de cuarzo en U		Liquid pump; bomba de líquidos
	Regulation valve; válvula de regulación		Rotameter; Rotámetro



**APÉNDICE III.**  
**ÍNDICE DE TABLAS**



## Capítulo 1

<b>Tabla 1.1.</b> Propiedades físicas del glicerol a 20 °C.....	8
<b>Tabla 1.2.</b> Propiedades físicas del 1,2-PDO.....	16
<b>Tabla 1.3.</b> Sistemas catalíticos basados en metales nobles empleados en la reacción de hidrogenolisis de glicerol.....	19
<b>Tabla 1.4.</b> Sistemas catalíticos basados en Cu empleados en la reacción de hidrogenolisis de glicerol.....	23
<b>Tabla 1.5.</b> Sistemas catalíticos basados en metales nobles combinados con un ácido empleados en la reacción de hidrogenolisis de glicerol.....	34
<b>Tabla 1.6.</b> Sistemas catalíticos combinados con una base empleados en la reacción de hidrogenolisis de glicerol.....	37

## Capítulo 3

<b>Tabla 3.1.</b> Técnicas de caracterización químico – física empleadas.....	71
---	----

## Capítulo 4

<b>Table 4.1.</b> Elemental chemistry and Total Reflection X-Ray analysis of the Cu-ZnO catalytic precursors .....	103
<b>Table 4.2.</b> Particle sizes of the Cu and ZnO phases of the activated Cu-ZnO catalysts determined by XRD data.....	111
<b>Table 4.3.</b> Physicochemical properties of the Cu-ZnO activated catalysts and Cu exposed on the surface.....	112
<b>Table 4.4.</b> Binding energies and Cu/Zn atomic ratio of the reduced Cu-ZnO catalysts.....	117
<b>Table 4.5.</b> Catalytic behaviour in the glycerol dehydration reaction.....	119
<b>Table 4.6.</b> Parametric study in the glycerol hydrogenolysis reaction on the HiFuel™ R120 commercial catalysts.....	128
<b>Table 4.7.</b> Glycerol conversions and selectivities, water content, and final pH in	

the glycerol hydrogenolysis reaction on the Cu-ZnO serie of catalysts.....	131
<b>Table 4.8.</b> Crystalline copper particle size calculated from XRD profile by the Scherrer equation.....	136
<b>Table 4.9.</b> Binding energies of the core electrons for fresh and used catalysts 1.0Cu-ZnO, 2.5Cu-ZnO and 6.0Cu-ZnO determined by X-ray photoelectron spectroscopy.....	139
<b>Table 4.10.</b> Cu/Zn ratio by Total reflection X-ray Fluorescence analysis of the fresh and used catalysts in the glycerol hydrogenolysis reaction.....	141
<b>Table 4.11.</b> Metal concentration in the liquid medium determined by ICP-MS analysis.....	142

## Capítulo 5

<b>Tabla 5.1.</b> Tamaño de las partículas cristalinas de óxido de cobre calculado según la ecuación de Scherrer aplicada en la posición de la reflexión $2\theta = 38,5^\circ$ .....	168
<b>Tabla 5.2.</b> Tamaño de las partículas cristalinas de cobre metálico calculado según la ecuación de Scherrer aplicada en las posiciones de las reflexiones a $2\theta = 43,3^\circ$ ...	173
<b>Tabla 5.3.</b> Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores activados Cu-ZrO <sub>2</sub> .....	175
<b>Tabla 5.4.</b> Energías de ligadura (eV) y relación atómica Cu/Zr de los catalizadores Cu-ZrO <sub>2</sub> activados.....	178
<b>Tabla 5.5.</b> Cantidad total de amoníaco desorbido para los catalizadores Cu-ZrO <sub>2</sub> activados.....	180
<b>Tabla 5.6.</b> Tamaño de los cristales de cobre calculado según la ecuación de Scherrer aplicada en las posiciones de las reflexiones $2\theta = 50,4^\circ$ para Cu y $2\theta = 36,2^\circ$ para Cu <sub>2</sub> O.....	186
<b>Tabla 5.7.</b> Energías de ligadura (eV) y relación atómica Cu/Zr del catalizador 6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> fresco, 6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> -u1 y 6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> -u4.....	188
<b>Tabla 5.8.</b> Procesos térmicos de regeneración del catalizador 6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> -u4.....	192



## Capítulo 6

<b>Tabla 6.1.</b> Optimización de las condiciones de reacción con el catalizador 6,0Cu-CeO <sub>2</sub> .....	214
<b>Tabla 6.2.</b> Tamaño de las partículas cristalinas de cobre en el catalizador activado calculado según la ecuación de Scherrer aplicada en la posición de la reflexión $2\theta = 43,5^\circ$ y de las partículas de CuO en la muestra calcinada en la posición $2\theta = 35,6^\circ$ .....	226
<b>Tabla 6.3.</b> Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores 6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> , Cu-CeZrO y 6,0Cu-CeO <sub>2</sub> activados.....	227
<b>Tabla 6.4.</b> Energías de ligadura (eV) y relación atómica Cu/M de los catalizadores 6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> , Cu-CeZrO y 6,0Cu-CeO <sub>2</sub> activados.....	230
<b>Tabla 6.5.</b> Cantidad de NH <sub>3</sub> desorbido para los catalizadores 6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> , Cu-CeZrO y 6,0Cu-CeO <sub>2</sub> activados.....	232
<b>Tabla 6.6.</b> Resumen de los experimentos llevados a cabo para el estudio del efecto de la adición de base al medio de reacción con el catalizador 6,0Cu-CeO <sub>2</sub> ....	236
<b>Tabla 6.7.</b> Resultados del análisis por ICP-MS del contenido metálico del medio tras la reacción de hidrogenolisis de glicerol con 6,0Cu-CeO <sub>2</sub> .....	239
<b>Tabla 6.8.</b> Energías de ligadura (eV) y relación atómica Cu/Ce del catalizador 6,0Cu-CeO <sub>2</sub> antes y después de reacción, en ausencia y en presencia de distintas bases.....	246



**APÉNDICE IV.**  
**ÍNDICE DE FIGURAS**



## Capítulo 1

<b>Figura 1.1.</b> Esquema de la reacción de síntesis de glicerol.....	5
<b>Figura 1.2.</b> Distribución de los usos del glicerol.....	9
<b>Figura 1.3.</b> Esquema con algunas de las posibles reacciones de valorización del glicerol.....	11
<b>Figura 1.4.</b> Esquema de la reacción de hidrogenolisis de glicerol para la obtención de dioles.....	13
<b>Figura 1.5.</b> Esquema de la reacción para la producción comercial de 1,2-PDO.....	14
<b>Figura 1.6.</b> Distribución de varios usos del 1,2-PDO.....	17
<b>Figura 1.7.</b> Esquema del mecanismo de reacción de hidrogenolisis de polioles propuesto por Montassier.....	30
<b>Figura 1.8.</b> Esquema del mecanismo de reacción de hidrogenolisis de glicerol propuesto por Suppes.....	31
<b>Figura 1.9.</b> Esquema del mecanismo de reacción de hidrogenolisis de glicerol propuesto por Gandarias <i>et al.</i> ....	32
<b>Figura 1.10.</b> Esquema de la ruta de reacción propuesta por Chaminand en medio ácido.....	35
<b>Figura 1.11.</b> Esquema del mecanismo de reacción de hidrogenolisis de glicerol propuesto por Maris.....	39
<b>Figura 1.12.</b> Esquema de formación de ácido láctico vía reordenamiento de Cannizzaro.....	40

## Capítulo 2

<b>Figura 2.1.</b> Esquema de la metodología utilizada.....	54
---	----

### Capítulo 3

<b>Figura 3.1.</b> Esquema del sistema de destilación reactiva en discontinuo.....	64
<b>Figura 3.2.</b> Equipo de reacción SPR16.....	65
<b>Figura 3.3.</b> Fotografía y esquema del reactor Parr utilizado para el estudio de la reacción de hidrogenolisis de glicerol.....	66
<b>Figura 3.4.</b> Cromatograma típico del análisis de una muestra de reacción de hidrogenolisis de glicerol.....	68
<b>Figura 3.5.</b> Difracción de rayos-X producida por los diferentes planos de un cristal.....	76
<b>Figura 3.6.</b> Sistema de análisis a temperatura programa mediante espectrometría de masas.....	79
<b>Figura 3.7.</b> Perfiles de un experimento de quimisorción típico: perfil del catalizador reducido y perfil de referencia (catalizador oxidado).....	87
<b>Figura 3.8.</b> Efecto fotoeléctrico y posterior proceso Auger.....	88
<b>Figura 3.9.</b> Esquema del equipo Micromeritics TPD/TPR 2900.....	92

### Capítulo 4

<b>Figure 4.1.</b> Scheme of the pHStato for preparing the catalysts.....	101
<b>Figure 4.2.</b> Steps in the coprecipitation method for preparing the Cu-ZnO catalysts and the following thermal activation.....	102
<b>Figure 4.3.</b> XRD diffractograms of the Cu-ZnO catalytic precursors.....	104
<b>Figure 4.4.</b> EGA-MS profiles of Cu-ZnO precursors during the calcination process. (a) H <sub>2</sub> O (m/z = 18) and (b) CO <sub>2</sub> (m/z = 44).....	106
<b>Figure 4.5.</b> XRD diffractograms of the Cu-ZnO calcined samples: (1) ZnO; (2) CuO.....	108
<b>Figure 4.6.</b> TPR-H <sub>2</sub> profiles of calcined Cu-ZnO samples.(a) H <sub>2</sub> (m/z = 2), (b) H <sub>2</sub> O (m/z=18).....	109
<b>Figure 4.7.</b> XRD diffractograms of activated Cu-ZnO catalysts: (1) Cu; (2) ZnO; (3) Cu <sub>2</sub> O.....	111

<b>Figure 4.8.</b> Electron micrographs of (a) 6.0Cu-ZnO and (b) 1.0Cu-ZnO activated catalysts.....	114
<b>Figure 4.9.</b> XPS spectra of core electron Cu2p of (a) passivated and (b) activated Cu-ZnO catalysts.....	115
<b>Figure 4.10.</b> Auger spectra region of activated Cu-ZnO catalysts.....	115
<b>Figure 4.11.</b> Conversion, yield and selectivity to 1,2-PDO in the successive runs in the glycerol hydrogenolysis reaction with the 1.0Cu-ZnO catalyst.....	132
<b>Figure 4.12.</b> XRD patterns of the 1.0Cu-ZnO, 1.0Cu-ZnO-u5, 2.5Cu-ZnO-u1 and 6.0Cu-ZnO-u1 catalyst. (1) Cu, (2) ZnO.....	135
<b>Figure 4.13.</b> Electron micrograph of (a) 2.5Cu-ZnO fresh catalyst; (b) 2.5Cu-ZnO -u1; (c) 6.0Cu-ZnO-u1.....	136
<b>Figure 4.14.</b> Cu 2p photoelectron spectra of 1.0Cu-ZnO, 1.0Cu-ZnO-u5, 2.5Cu-ZnO-u1 and 6.0Cu-ZnO-u1 catalyst.....	138
<b>Figure 4.15.</b> Fragments m/z =18 (H <sub>2</sub> O) and m/z = 44 (CO <sub>2</sub> ) in the EGA-MS profiles of the 2.5Cu-ZnO, 2.5Cu-ZnO + glycerol and 2.5Cu-ZnO-u1 catalysts.....	140

## Capítulo 5

<b>Figura 5.1.</b> Conversión rendimiento y selectividad a 1,2-PDO en la reacción de hidrogenolisis de glicerol con los catalizadores Cu-ZrO <sub>2</sub> activados.....	162
<b>Figura 5.2.</b> Difractogramas de rayos X de los diferentes precursores frescos Cu-ZrO <sub>2</sub> .....	164
<b>Figura 5.3.</b> Perfiles EGA-MS del (a) H <sub>2</sub> O (m/z = 18) y (b) CO <sub>2</sub> (m/z = 44) de los precursores Cu-ZrO <sub>2</sub> .....	165
<b>Figura 5.4.</b> Difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas Cu-ZrO <sub>2</sub> .....	168
<b>Figura 5.5.</b> Perfiles TPR-H <sub>2</sub> del (a) desprendimiento de H <sub>2</sub> O (m/z = 18) y (b) consumo de H <sub>2</sub> de las diferentes muestras calcinadas.....	170
<b>Figura 5.6.</b> Difractogramas de rayos X de los catalizadores activados.....	172
<b>Figura 5.7.</b> Isotermas de adsorción – desorción de N <sub>2</sub> a 77 K de los catalizadores activados.....	174
<b>Figura 5.8.</b> (a) Espectros XPS del nivel del Cu2p y (b) espectros Auger del Cu de los catalizadores Cu-ZrO <sub>2</sub> activados.....	177

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

<b>Figura 5.9.</b> Perfiles de TPD-NH <sub>3</sub> de los catalizadores Cu-ZrO <sub>2</sub> activados.....	179
<b>Figura 5.10.</b> Conversión, rendimiento y selectividad a 1,2-PDO en los sucesivos ciclos de reutilización del catalizador 6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> en la reacción de hidrogenólisis de glicerol.....	184
<b>Figura 5.11.</b> Difractograma de rayos X del catalizador 6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> fresco, 6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> -u1 y 6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> -u4.....	185
<b>Figura 5.12.</b> (a) Espectros XPS del nivel del Cu2p y (b) espectros Auger del Cu del catalizador 6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> fresco, 6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> -u1 y 6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> -u4.....	187
<b>Figura 5.13.</b> Espectros XPS del nivel del C1s del catalizador 6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> fresco, 6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> -u1 y 6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> -u4.....	189
<b>Figura 5.14.</b> Procesos térmicos de regeneración del catalizador 6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> -u4.....	193
<b>Figura 5.15.</b> Conversión rendimiento y selectividad a 1,2-PDO en el primer y cuarto ciclo de la reacción de reutilización y tras aplicar los correspondientes tratamientos térmicos de regeneración.....	195

## Capítulo 6

<b>Figura 6.1.</b> Gráfica de isorendimiento a 1,2-PDO con 6,0Cu-CeO <sub>2</sub> variando las condiciones de reacción.....	215
<b>Figura 6.2.</b> Gráfica de isorendimiento a 1,2-PDO de la reacción de hidrogenólisis de glicerol con 6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> , Cu-CeZrO y 6,0Cu-CeO <sub>2</sub> .....	218
<b>Figura 6.3.</b> Difractograma de rayos X de los precursores frescos.....	220
<b>Figura 6.4.</b> Perfiles EGA-MS del (a) H <sub>2</sub> O (m/z = 18) y (b) CO <sub>2</sub> (m/z = 44) de los diferentes precursores catalíticos.....	221
<b>Figura 6.5.</b> Difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas.....	223
<b>Figura 6.6.</b> Perfiles TPR-H <sub>2</sub> del (a) desprendimiento de H <sub>2</sub> O (m/z = 18) y (b) consumo de H <sub>2</sub> de las diferentes muestras calcinadas.....	224
<b>Figura 6.7.</b> Difractogramas de rayos X de los catalizadores activados.....	225
<b>Figura 6.8.</b> Isotermas de adsorción – desorción de N <sub>2</sub> a 77 K de los catalizadores activados.....	227



<b>Figura 6.9.</b> (a) Espectros XPS del nivel del Cu 2p y (b) Auger de los catalizadores activados.....	228
<b>Figura 6.10.</b> Perfiles TPD-NH <sub>3</sub> de los catalizadores activados.....	231
<b>Figura 6.11.</b> Gráfica de isorendimiento a 1,2-PDO que muestra el efecto de la adición de base en la reacción de hidrogenolisis de glicerol con 6,0Cu-CeO <sub>2</sub> .....	236
<b>Figura 6.12.</b> Gráfica de isorendimiento a 1,2-PDO que muestra el efecto de la cantidad de base en la reacción de hidrogenolisis de glicerol con 6,0Cu-CeO <sub>2</sub> .....	238
<b>Figura 6.13.</b> Difractogramas de rayos X del catalizador 6,0Cu-CeO <sub>2</sub> antes y después de reacción, en ausencia y en presencia de distintas bases.....	241
<b>Figura 6.14.</b> (a) Espectros XPS del nivel del Cu2p y (b) del nivel del Ce3d del catalizador 6,0Cu-CeO <sub>2</sub> antes y después de reacción, en ausencia y en presencia de distintas bases.....	243



## CONTENIDO/CONTENT

Resumen / Summary .....	xxxi
1. Introducción / Introduction.....	1
2. Objetivos y Metodología / Objectives and Methodology .....	51
3. Materiales y Técnicas Experimentales / Materials and Experimental Techniques .....	57
4. Deshidratación e hidrogenolisis de glicerol con catalizadores Cu-ZnO. Causas de desactivación en la hidrogenolisis. / Glycerol dehydration and hydrogenolysis with Cu-ZnO catalysts. Deactivation causes in hydrogenolysis.....	95
5. Estabilidad y regeneración del sistema catalítico Cu-ZrO <sub>2</sub> / Stability and regeneration of Cu-ZrO <sub>2</sub> catalytic system. ....	153
6. Sistema catalítico basado en Cu-CeO <sub>2</sub> . Efecto de la adición de bases al medio de reacción. / Cu-CeO <sub>2</sub> catalytic system. Base addition effect on reaction medium.....	203
7. Conclusiones /Conclusions .....	259
Curriculum Vitae .....	i



**Resumen**

La presente memoria se desarrolla en un escenario mundial donde la demanda de carburantes para el sector del transporte es cada vez mayor. Estos carburantes se obtienen de la industria del refino de petróleo, fuente de origen fósil, lo que presenta una serie de inconvenientes: (i) es susceptible de agotarse; (ii) su uso genera un gran volumen de emisiones contaminantes; (iii) se encuentra localizado en zonas con tensiones geopolíticas lo que supone un riesgo en su abastecimiento; y (iv) está sujeto a importantes fluctuaciones en su precio. Por tanto, se hace necesario un cambio de modelo, donde el uso paulatino de biocarburantes (biodiésel y bioetanol) permita paliar estos inconvenientes.

El **proceso industrial de producción de biodiésel** consiste en la transesterificación de aceites vegetales o grasas animales con metanol, obteniéndose como **coproducto inevitable glicerol**, por cada 9 Kg de biodiésel producido se obtiene aproximadamente 1 Kg de glicerol. La **producción mundial de biodiésel** se ha incrementado rápidamente pasando de algo menos de 1 millón de toneladas en el año 2000 a más de 10 millones en 2010, provocando un **excedente de glicerol** en el mercado que está haciendo caer su precio de manera acusada. Por tanto, la eliminación de este coproducto sin excesivo coste constituye el principal problema de la industria productora de biodiésel, es más **la transformación del glicerol a productos de mayor valor añadido permitiría aumentar la competitividad de dicho proceso**.

La presente Tesis Doctoral se desarrolla en este escenario y trata de la valorización del glicerol mediante la reacción de hidrogenolisis para obtener 1,2-propanodiol (1,2-PDO) mediante catálisis heterogénea. De esta forma, además de contribuir al consumo de los excedentes de glicerol, se propone una nueva vía para obtener 1,2-PDO, que convencionalmente se produce en la industria mediante la hidrólisis de propileno. Por tanto, el objetivo es encontrar catalizadores sólidos activos, selectivos y estables en la hidrogenolisis de glicerol para obtener 1,2-PDO bajo condiciones de operación lo más suaves posibles. Este trabajo se ha centrado en catalizadores sólidos binarios de Cu, ya que a pesar de que su capacidad de

hidrogenación es menor que la de los catalizadores basados en metales nobles, son baratos, activos en condiciones de operación más suaves, presenta alta selectividad a la rotura del enlace C–O frente a la del enlace C–C y son más resistentes al envenenamiento por las impurezas contenidas en el glicerol procedente de la producción de biodiésel.

Se ha estudiado en primer lugar una serie de **catalizadores basados en Cu-ZnO** obtenidos mediante el método de coprecipitación, variando la relación atómica Cu/Zn. Se ha estudiado el comportamiento catalítico en **la reacción de deshidratación de glicerol para obtener acetol** y el catalizador 2,5Cu-ZnO ha mostrado el mejor comportamiento catalítico. Se ha concluido que la composición y el método de preparación son esenciales en las propiedades físicoquímicas y consecuentemente en sus propiedades catalíticas. Estos catalizadores han sido también evaluados en la reacción de **hidrogenolisis** (deshidratación + hidrogenación) **de glicerol para obtener 1,2-PDO**. Los catalizadores con mayor contenido en cobre de la serie han mostrado el mejor comportamiento, que puede atribuirse al mayor contacto entre Cu y ZnO observado en estas muestras, para lo cual el método de preparación por coprecipitación es esencial. Sin embargo, cuando se han **reutilizado se observa una clara desactivación** de estos sistemas, posiblemente debido a la **lixiviación del Zn en el medio de reacción**, que si bien no es responsable directa de la pérdida de actividad, **facilita la sinterización de las partículas metálicas de cobre**.

Con el objetivo de **mejorar la estabilidad de los sistemas catalíticos** basados en Cu, se ha sustituido el ZnO por ZrO<sub>2</sub> y se ha estudiado una serie de **catalizadores Cu-ZrO<sub>2</sub>** variando igualmente la relación atómica Cu/Zr. Los catalizadores con mayor contenido de cobre son los que mejor comportamiento catalítico han presentado en la hidrogenolisis de glicerol, con conversión de glicerol en torno al 10 % y selectividad a 1,2 PDO superior al 90 %. Se ha estudiado la **estabilidad del catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>** y se ha observado que es **bastante estable durante su uso en la reacción**, aunque se observa una ligera caída de la actividad. No se detecta lixiviación significativa de los componentes del catalizador en el medio de reacción, sólo se aprecia una ligera

reoxidación y sinterización del cobre tras cuatro ensayos. Por tanto, la **desactivación** observada se atribuye a la **formación de depósitos orgánicos** sobre la superficie del catalizador. El ensuciamiento por dichos depósitos es una causa de **desactivación reversible** y se ha demostrado que el catalizador puede ser regenerado mediante un **simple tratamiento térmico de reducción**, recuperando el 86 % del rendimiento mostrado por el catalizador fresco.

Por otra parte, con objeto de mejorar el rendimiento a 1,2-PDO del catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, se ha sustituido el Zr parcial o totalmente por Ce. Para el **catalizador binario 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>** se ha observado un excelente rendimiento a 1,2-PDO (21,7 %), que puede ser explicado porque el óxido de cerio facilita la dispersión del Cu y previene su sinterización. Sin embargo, **la estabilidad del catalizador binario 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> debe ser mejorada** ya que su estructura inicial se modifica tras su uso en reacción: (i) se ha detectado **lixiviación de las especies de cerio** al medio de reacción y (ii) en el catalizador usado se da la **oxidación parcial del Cu a Cu<sub>2</sub>O junto con la reducción parcial del CeO<sub>2</sub> a Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Para ello se ha realizado la **adición de bases al medio de reacción** de manera que el pH inicial sea alcalino. Cuando el **MgO se adiciona al medio de reacción** se observan dos efectos muy relevantes: (i) **se evita la lixiviación del cerio** en el medio de reacción mejorando la estabilidad del catalizador y (ii) se observa **un importante efecto promotor** alcanzando un rendimiento a 1,2-PDO de 32,5 %, siendo la cantidad de MgO añadida trascendente en dicho efecto promotor. El **efecto promotor** en el comportamiento catalítico del catalizador binario 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> **no se ha observado con la adición de otras bases**, tanto líquidas (KOH) como sólidas (CaO y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Esto sugiere que dicho efecto no viene determinado por el hecho de que la hidrogenolisis de glicerol se realice en medio alcalino sino que parece que **es exclusivo del MgO y debe estar asociado a una promoción estructural del catalizador sólido** como se ha visto tras la caracterización del catalizador usado.





### Summary

The present memory is developed in a **world-wide scene** where **the demand of fuels for the transport sector is increasing**. These **fossil fuels** are obtained from the **petroleum refining industry**, which presents a serie of **disadvantages**: (i) it is susceptible to run out; (II) its use generates a great volume of polluting emissions; (III) there is a risk in its supplying because it is located in places suffering from geopolitical tensions and (IV) there are important fluctuations in its prices. Therefore, a **model change** becomes necessary, in which the **gradual use of biocarburantes** (biodiésel and bioetanol) **allows to diminish these disadvantages**.

The **industrial process of biodiésel production** consists of the transesterificación of vegetal oils or animal fat with methanol, with glycerol as **inevitable coproduct**, 1 kg of glycerol is approximately obtained by each 9 kg of produced biodiésel . The **world-wide production of biodiésel** has been increased quickly from less than 1 million tons in the 2000 to more than 10 million in 2010, causing a **glycerol surplus** which is making a fall in its price. Therefore, the elimination of this coproduct without an excessive cost constitutes the main problem of the biodiésel industry, in fact the **glycerol transformation to value added chemicals would allow to increase the competitiveness of this process**.

This **Thesis** is developed in this scene and deals with **the glycerol valorization to obtain 1,2-propanediol (1,2-PDO) by heterogeneous catalytic hydrogenolysis reaction**. Thus, besides contributing to the consumption of the glycerol surpluses a new way for obtaining 1,2-PDO is provided, which is conventionally produced by propylene hydrolysis. Therefore, the **objective** is to find **active, selective and stable solids catalysts in the glycerol hydrogenolysis to obtain 1,2-PDO under soft reaction conditions**. This work is focused on **copper solid binary catalyst**, despite its lower hydrogenation capacity than the noble metal based catalysts, they are cheaper, active under softer reaction conditions, they are more selective to the C–O bond breakage and are more resistant to the poisoning by the impurities contained in glycerol coming from the biodiésel production.

A serie of **Cu-ZnO based catalysts** has been prepared by the coprecipitation method varying the Cu/Zn atomic ratio. The catalytic behaviour in the **glycerol dehydration to obtain acetol has been studied** and the 2,5Cu-ZnO catalyst has shown the best catalytic behaviour. It has been concluded that the composition and the preparation method are essential in the physico-chemical properties and consequently in their catalytic properties. These catalysts have been also evaluated in the **glycerol hydrogenolysis reaction** (dehydration + hydrogenation) **to obtain 1,2-PDO**. The catalysts with higher copper content have shown the best behaviour and it can be attributed to the greater contact between Cu and ZnO observed in these samples, for which the coprecipitation preparation method is essential. Nevertheless, when they have been **reused a clear deactivation of these systems is observed**, possibly due to the **Zn leaching into the reaction medium**, although it is not the direct responsible for the activity loss, it is **facilitating the metallic copper particles sintering**.

With the aim of **improving the stability of the Cu based catalytic systems**, the ZnO has been replaced by ZrO<sub>2</sub>, therefore a **serie of Cu-ZrO<sub>2</sub> based catalysts** has been prepared by varying the Cu/Zr atomic ratio. The catalysts with higher copper content have shown the best catalytic behaviour in the glycerol hydrogenolysis reaction, with glycerol conversion around 10 % and 1,2-PDO selectivity higher than 90 %. The **stability of the 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> catalyst** has been studied and it has been observed that is **quite stable during its use in the reaction**, although a slight decrease in the catalytic activity is observed. A significant leaching of the catalyst components into the reaction medium is not detected, a slight reoxidation and copper sintering after four runs is appraised. Therefore, the observed **deactivation** is attributed to the **organic deposits formation** on the surface of the catalyst. The surface fouling is a **reversible cause of deactivation** and it has been demonstrated that the catalyst can be regenerated by applying a **reduction heat treatment**, thus recovering the 86% of the yield shown by the fresh catalyst.

On the other hand, to improve the 1,2-PDO yield of the 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> catalyst, Zr has been partially or totally replaced by Ce. **An excellent yield to 1,2-PDO (21.7%) has been observed for the 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> binary catalyst**, that can be explained because the cerium oxide facilitates the copper dispersion and prevents its sintering. Nevertheless, **the stability of the 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> binary catalyst must be improved** since its initial structure is modified after its use in reaction: (i) **leaching of cerium species into the reaction medium** has detected and (ii) in the used catalyst the **partial oxidation of the Cu to Cu<sub>2</sub>O along with the partial reduction of the CeO<sub>2</sub> to Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** occurs. The **addition of bases to reaction medium has been carried out** so that the initial pH is alkaline. When the **MgO is added to reaction medium** two excellent effects are observed: (i) **the cerium leaching into the reaction medium is avoided** thus improving the catalyst stability and (II) **an important promotional effect** is observed reaching a 1,2-PDO yield of 32.5%, being the amount of MgO added relevant in this promotional effect. The promotional effect in the catalytic behaviour of the 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> binary catalyst has not been observed with the addition of other bases, liquid (KOH) and solid (CaO and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). This suggests this effect is not due to the glycerol hydrogenolysis is performed under alkaline medium but it seems to be exclusive of the MgO and it must be associated to a structural promotion of the solid catalyst since it has been confirmed after the used catalyst characterization.



## **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN**



1.1. Aspectos generales .....	5
1.1.1. Glicerol .....	5
1.1.1.1. Producción de glicerol .....	5
1.1.1.2. Propiedades y usos del glicerol .....	7
1.1.1.3. Valorización química del glicerol .....	10
1.1.2. Hidrogenolisis de glicerol a propanodiol .....	12
1.1.2.1. Descripción de la reacción .....	12
1.1.2.2. Producción, propiedades y usos de 1,2-propanodiol .....	13
1.2. Hidrogenolisis de glicerol a 1,2-PDO mediante catálisis heterogénea .....	18
1.2.1. Sistemas catalíticos y condiciones de operación .....	18
1.2.1.1. Distintos tipos de catalizadores empleados en la reacción de hidrogenolisis de glicerol .....	18
1.2.1.2. Catalizadores másicos basados en Cu .....	21
1.2.1.3. Condiciones de operación: relevancia en el comportamiento catalítico y estudios paramétricos .....	26
1.2.2. Mecanismo de reacción .....	29
1.2.2.1. Descripción de los diferentes mecanismos .....	29
1.2.2.2. Dependencia del mecanismo con el pH del medio: efecto de los aditivos líquidos/sólidos y ácidos/básicos .....	33
1.2.3. Estabilidad de los catalizadores en el sistema de reacción .....	42
1.2.3.1. Desactivación de catalizadores en sistemas en fase líquida: peculiaridades .....	42
1.2.3.2. Estudios de desactivación en la reacción de hidrogenolisis de glicerol .....	44
1.3. Bibliografía .....	47





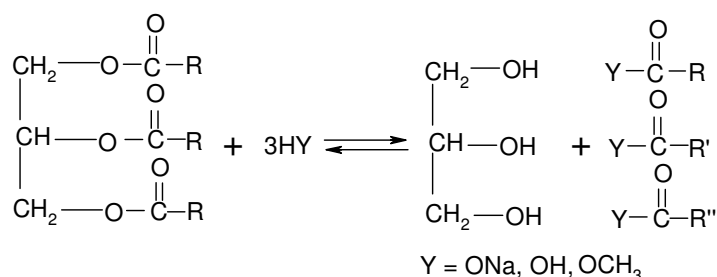
## 1.1.ASPECTOS GENERALES

### 1.1.1. Glicerol

El 1,2,3-propanotriol,  $C_3H_8O_3$ , más conocido como glicerina o glicerol es un compuesto orgánico con tres grupos hidroxilo. A lo largo de esta memoria se utilizará glicerol para hacer referencia a este compuesto. Aunque en 1741 el químico inglés Claude Joseph Geoffroy descubrió el glicerol cuando estudiaba la naturaleza de las grasas, no fue hasta 1779 cuando el químico sueco Carl Wilhelm Scheele aisló este compuesto calentando una mezcla de  $PbO$  con aceite de oliva. A pesar de que en sus investigaciones formalizó el descubrimiento de que las grasas y aceites naturales contienen glicerol, su trabajo no tuvo gran repercusión en el mundo científico. Fue ya en 1811 cuando Michel Eugene Chevreul le dio el nombre de glicerol, proveniente de la palabra griega *glykos*, que significa dulce. El glicerol se encuentra de forma natural formando parte de ácidos grasos presentes en aceites y grasas animales, tales como el ácido esteárico, oléico, palmítico y láurico, para formar una molécula de triglicéridos.

#### 1.1.1.1. Producción de glicerol

Hasta la década de los años 50 el glicerol provenía principalmente de la industria del jabón, mediante la reacción de saponificación entre un ácido graso y una base, formándose jabón y glicerol (Figura 1.1.,  $Y = ONa$ ); o mediante hidrólisis dando lugar a glicerol y ácidos grasos (Figura 1.1,  $Y = OH$ ).



**Figura 1.1.** Esquema de la reacción de síntesis de glicerol.

En la actualidad, una importante cantidad de la producción de glicerol es de origen sintético, obteniéndose a partir de propileno, distinguiéndose fundamentalmente dos procesos [1]. En uno se trata el propileno con cloro para obtener cloruro de alilo, el cual reacciona con una solución de hipoclorito sódico para dar glicerol-diclorohidrina, a partir de la cual se obtiene el glicerol por hidrólisis alcalina. El otro proceso consiste en oxidar el propileno para formar acroleína, la cual se reduce a alcohol alílico. Este compuesto puede hidroxilarse con peróxido de hidrógeno en solución acuosa para obtener glicerol directamente, o tratarse con hipoclorito sódico para obtener glicerol-monoclorohidrina que más tarde, mediante hidrólisis alcalina, se convierte en glicerol.

Por otro lado, una importante fuente de producción de glicerol es la **reacción de transesterificación de triglicéridos** con metanol (Figura 1.1.,  $Y = OCH_3$ ), obteniéndose glicerol y ácidos grasos de ésteres metílicos (biodiésel). Hay que tener presente que durante las últimas décadas, el petróleo se ha constituido no sólo como la principal fuente de abastecimiento de energía a nivel mundial, sino también como el precursor de numerosos productos de gran interés industrial. El origen fósil del petróleo presenta una serie de inconvenientes: (i) es susceptible de agotarse; (ii) su uso genera un gran volumen de emisiones contaminantes; (iii) se encuentra localizado en zonas con tensiones geopolíticas lo que supone un riesgo en su abastecimiento; y (iv) está sujeto a importantes fluctuaciones en su precio. Estos inconvenientes están motivando un cambio de modelo, incorporando el uso de biocarburantes, como el biodiésel, y promoviendo rutas alternativas que permitan obtener productos derivados del petróleo a partir principalmente de fuentes renovables, concretamente, a partir de la biomasa.

Una alternativa real al uso del tradicional combustible diésel de origen fósil en los motores de combustión interna lo constituye el denominado **biodiésel**. La **demanda en Europa de biodiésel** se ha incrementado rápidamente pasando de algo menos de 1 millón de toneladas en el año 2000 a más de 10 millones en 2010 [2]. Como se observa en la Figura 1.1, en el **proceso industrial de producción de biodiésel**

(metilésteres) mediante la transesterificación de grasas vegetales con metanol, se obtiene glicerol como coproducto (por cada 9 Kg de biodiésel producido se obtiene 1 Kg de glicerol). De este modo, la creciente producción de biodiésel está provocando un **excedente de glicerol** en el mercado, pasando de 250.000 – 400.000 toneladas anuales en Europa a 1,2 millones de toneladas anuales en 2010 [3]. En consecuencia, el precio del glicerol (purificado) se está viendo considerablemente influenciado, oscilando entre 1.000 – 1.300 €/tonelada entre los años 2000 y 2003, mientras que entre los años 2004 y 2006 osciló en torno a los 500 – 700 €/tonelada [3]. Este hecho hace necesario plantear nuevas estrategias para dar salida a dicho producto. En este sentido, los procesos de transformación del glicerol en compuestos químicos derivados con mayor valor añadido y cuyos precios sean más elevados y estables resultan una alternativa de gran interés de cara al futuro. Además, de esta forma se contribuiría a reducir los costes de producción de biodiésel haciéndolo más competitivo frente a combustibles de origen fósil.

#### *1.1.1.2. Propiedades y usos del glicerol*

El glicerol tiene **excelentes propiedades físicas y químicas**, (ver Tabla 1.1.) como son:

- elevada viscosidad,
- es incolora, inodora y tiene un ligero sabor dulce
- solidifica en forma de una masa blanca cristalina, que funde a 290 K
- es altamente soluble en agua y alcoholes en todas las proporciones, pero es insoluble en éter. Posee cierto poder solvente por lo que es empleada, por ejemplo, en la industria farmacéutica.

- Además, se trata de un compuesto no tóxico y biodegradable por lo que puede aportar importantes beneficios medioambientales a las nuevas plataformas de productos.

**Tabla 1.1.** Propiedades físicas del glicerol a 20 °C [4].

Masa molecular ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	92,09
Densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	1,261
Viscosidad ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )	1,5
Temperatura de fusión (a 1 atm, $\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}$ )	18,2
Temperatura de ebullición ( $^{\circ}\text{C}$ )	290
Flash point ( $^{\circ}\text{C}$ )	160 (copa cerrada)
Tensión superficial ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ )	64,0
Coeficiente de temperatura ( $\text{K}^{-1}$ )	-0,0598

El glicerol presenta multitud de **usos comerciales** directos (ya en 1945, en el trabajo de Leffingwell y Lesser [5] se describían unas 1.500 aplicaciones). Entre las más destacadas se encuentran:

- La elaboración de cosméticos, como los jabones.
- En el área de la medicina, se utiliza en la elaboración de medicamentos en forma de jarabes, con gran variedad de usos: como excipiente; como antiséptico para prevenir infecciones en heridas; como inhibidor de cambios enzimáticos durante la fermentación de ungüentos, pastas o cremas; como disolvente de iodo, bromo, fenol, timol, taninos, alcaloides y cloruro de mercurio.
- También es empleada como baño calefactor para temperaturas superiores a los 523 K. Para la lubricación de maquinaria, por ejemplo, de producción de alimentos y medicamentos (por no ser tóxica), de petróleo, etc.
- En disciplinas militares para la fabricación de explosivos, como la nitroglicerina, así como para enfriar los cañones de las armas de fuego.
- Anticongelante (baja el punto de fusión del agua, por el descenso crioscópico).
- Elaboración de productos de alimentación. Principalmente, se utiliza para preparar extractos de té, café, jengibre y otros vegetales; fabricación de refrescos; aditivo (tipo tensioactivo comestible) para mejorar la calidad del producto.
- Elaboración de resinas alquídicas, que se utilizan como aislantes.
- Fluido separador en tubos capilares de instrumentos.

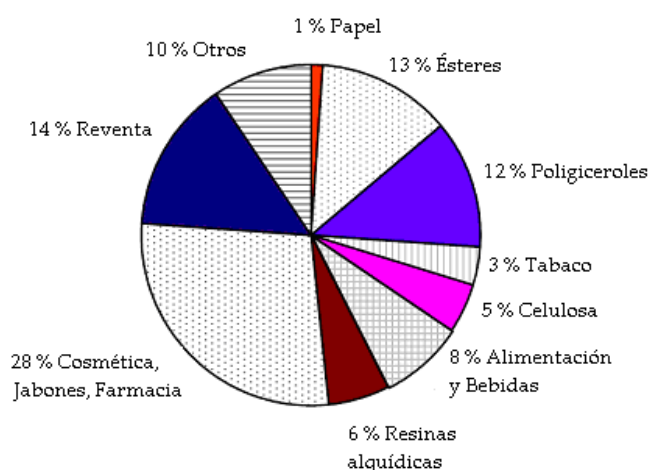
- En la industria de lacas y pinturas es el componente clave de los barnices que se utilizan para acabados. En algunos casos, se utiliza glicerol al 98% para preparar barnices electroaislantes.

- En la industria tabaquera, debido a la elevada capacidad higroscópica del glicerol, es posible regular la humedad para eliminar el sabor del humo de tabaco.

- Se emplea en la industria textil, proporcionando elasticidad y suavidad a las telas.

- Y en la industria del cuero se añade a disoluciones acuosas de cloruro de bario con el fin de preservar las pieles. También se añade a emulsiones de cera para curtirlas.

En la Figura 1.2. se representa en un diagrama la distribución del glicerol empleada en las principales aplicaciones citadas.



**Figura 1.2.** Distribución de los usos del glicerol [3].

A pesar de todas las múltiples aplicaciones del glicerol, éstas **se consideran insuficientes para absorber la creciente oferta de dicho producto**, ya que se trata de mercados muy pequeños y fragmentados. Además, la cantidad adicional de glicerol crudo generado como coproducto en el proceso de producción de biodiésel está impurificada con restos de catalizador, agua y otras impurezas orgánicas. En la actualidad, la mayor parte de la demanda de glicerol está basada en el glicerol de grado USP, por lo que debería ser purificado mediante costosos métodos de

purificación [6]. De esta forma, si el mercado actual no puede absorber los excedentes de glicerol y no se encuentran nuevos usos y aplicaciones alternativas, su precio experimentará un brusco descenso.

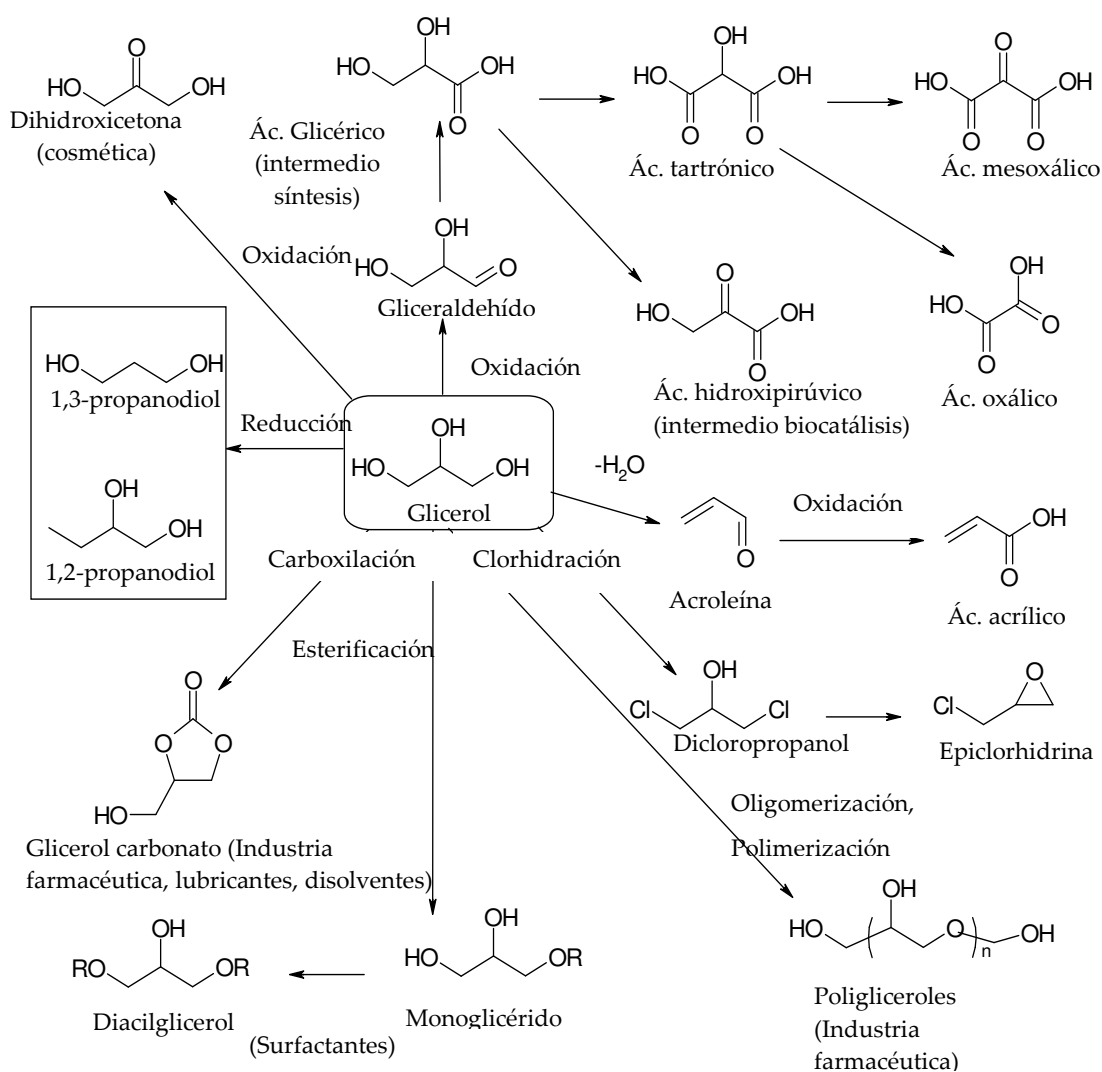
### 1.1.1.3. Valorización química del glicerol

El glicerol está considerado como uno de los doce “*top building blocks*” procedentes de la conversión de la biomasa por el *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) y el *Pacific Northwest National Laboratory* (PNNL), pertenecientes al Departamento de Energía de los Estados Unidos (DOE) [7]. Es decir, se considera una materia prima de gran relevancia para la obtención de otros productos de mayor valor añadido y elevado consumo a nivel mundial.

Históricamente, debido a su elevado precio, se utilizaba directamente o tras ser sometido a modificaciones estructurales simples. Así, los productos que se obtenían eran triacetato de glicerol, ésteres de glicerol (estearato, oleato). Como consecuencia de la bajada de su precio y amplia disponibilidad se abre un amplio campo de posibles nuevos procesos y aplicaciones, aprovechando sus propiedades físicas y químicas y estructura únicas. Desde un punto de vista técnico, la estructura multifuncional del glicerol puede ser explotada mediante multitud de reacciones, como se ha recogido en diversas revisiones en la literatura [2, 8-13]. En la Figura 1.3. se muestran algunas de las posibles reacciones de valorización del glicerol. Se puede mencionar la reacción de oxidación de glicerol para obtener dihidroxiacetona, ácido glicérico, ácido hidroxipirúvico, ácido mesooxálico o ácido tartrónico, entre otros. La reacción de deshidratación para obtener acroleína, la clohidración para obtener epiclorhidrina, la oligomerización para obtener poliglicerol, la esterificación para la obtención de diacilglicerol, la obtención de carbonato de glicerol mediante la reacción de carboxilación. Y destaca principalmente la reacción de reducción, en la que se centra este trabajo, y que permite la obtención de 1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol.

Es importante tener en cuenta que la tecnología desarrollada para la valorización del glicerol tendría una amplia aplicación en una biorefinería. Además,

dado que la estructura del glicerol es similar a la de los azúcares, los procesos de conversión que se desarrollen para éste pueden ser también aplicados a azúcares baratos tales como glucosa, xilosa, etc., incrementando significativamente la diversidad en una biorefinería.



**Figura 1.3.** Esquema con algunas de las posibles reacciones de valorización del glicerol.

### 1.1.2. Hidrogenolisis de glicerol a propanodiolos

#### 1.1.2.1. Descripción de la reacción

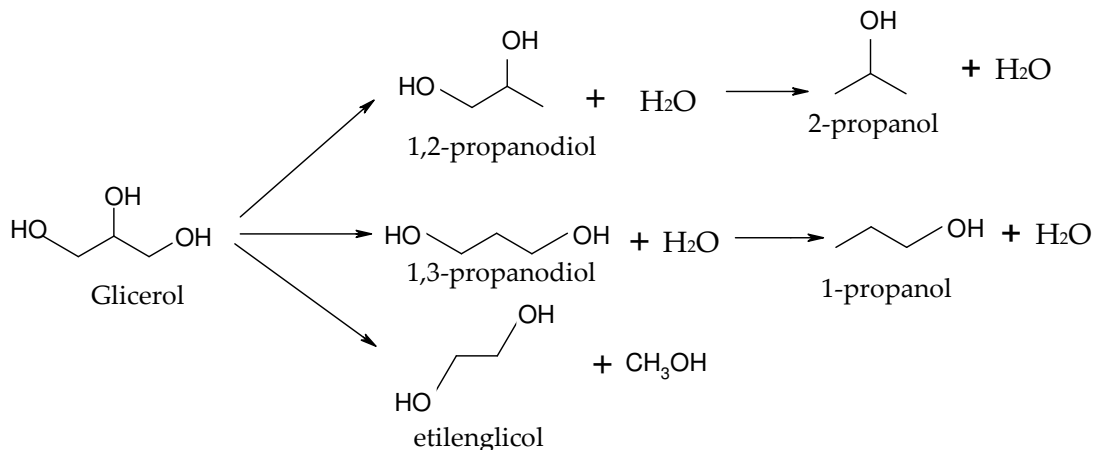
De las posibles reacciones catalíticas de aprovechamiento de glicerol, podemos destacar la **reacción de hidrogenolisis para obtener propanodiolos** (1,2-propanodiol y 1,3-propanodiol, Figura 1.3.) por su enorme interés industrial. Esta reacción puede enmarcarse dentro de la llamada “química sostenible”, puesto que se trata de un proceso no contaminante en el que la materia prima puede proceder de la biomasa en lugar de ser de origen fósil. Los productos que se obtienen son productos finales con multitud de aplicaciones, que además se pueden emplear como materias primas en otros procesos. La producción mundial de estos dioles en el año 2003 fue de 1,2 millones de toneladas, cifra que se ha incrementado en los últimos años [17]. Los grandes productores son *Dow* y *Lyondell*, con una producción mundial del 35 % y 25 %, respectivamente [14].

La importancia del 1,3-propanodiol (1,3-PDO) radica especialmente en ser la materia prima necesaria para la fabricación de polímeros (SORONA® y HYTREL® de *DuPont* o CORTERRA® de *Shell*). Para el año 2011 se prevé que la demanda mundial de dichas fibras sobrepasará 1 millón de toneladas, con el consiguiente consumo de 1,3-PDO. Actualmente existen varias rutas para su producción: (i) hidratación e hidrogenación de acroleína (proceso *Degussa-DuPont*) [15] o (ii) hidroformilación de óxido de etileno (*Shell*) [16], pero cuentan con una serie de importantes inconvenientes: (i) se requieren instalaciones muy costosas, (ii) son reacciones que requieren varios pasos intermedios y (iii) algunos de los subproductos que se forman son tóxicos.

En cuanto al 1,2-propanodiol (1,2-PDO), es un compuesto no tóxico que se utiliza directamente como aditivo en productos de nutrición, solvente para colorantes y saborizantes, agente humectante en tabacos, aditivo en cosmética, y en lubricantes y anticongelantes. Principalmente se obtiene mediante la hidrólisis de óxido de propileno [1]. Este trabajo de investigación tiene como objetivo final la reacción de hidrogenolisis de glicerol para obtener dioles, frente a otros procesos competitivos en



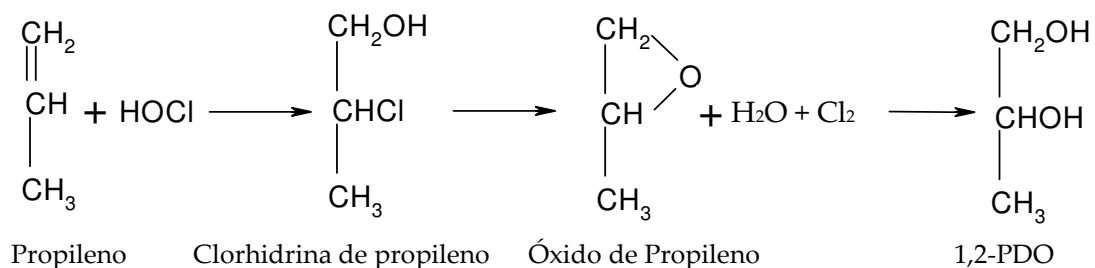
la producción del mismo. En concreto, esta memoria se centra en proponer una ruta alternativa para la obtención de 1,2-PDO (Figura 1.4.).



**Figura 1.4.** Esquema de la reacción de hidrogenólisis de glicerol para la obtención de dioles.

#### 1.1.2.2. Producción, propiedades y usos de 1,2-propanodiol

El consumo de 1,2-PDO se ha incrementado en los últimos años y se espera que siga aumentando entre el 3 % y el 7 % anual. En la literatura se describen varios **métodos de obtención de 1,2-PDO**, como la reacción de acetooxidación de propeno seguida de hidrólisis o la hidroxilación directa catalizada por catalizadores basados en osmio. Pero la ruta que se emplea principalmente consiste en la hidrólisis de óxido de propileno a temperaturas entre 398 K y 473 K y presiones de 2 MPa [18](Figura 1.5.).



**Figura 1.5.** Esquema de la reacción para la producción comercial de 1,2-PDO.

Este método presenta una serie de inconvenientes: (i) después de la reacción es necesario separar el 1,2-PDO de la mezcla de agua y polímeros altamente sustituidos mediante destilación; (ii) los procesos comerciales por los que se obtiene el óxido de propileno son altamente contaminantes, ya sea mediante el método de la clorhidrina, en el que se trata propileno con cloro y agua (*Dow Chemical Company*) o a partir de la oxidación de propileno con hidroperóxidos orgánicos. Asimismo, hay que tener en cuenta que el mercado de 1,2-PDO está bajo una gran presión como consecuencia de que el propileno, precursor para la obtención de óxido de propileno, ha experimentado un aumento en su precio. Esta fluctuación en los precios es debida a que el propileno se obtiene a partir de hidrocarburos (mediante craqueo con vapor de agua) o de gásoleos (mediante el craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC)). Por esto resulta de un enorme interés encontrar nuevos métodos de obtención de 1,2-PDO no dependientes del petróleo. Además, cuando el 1,2-PDO se emplea en alimentación, cosmética o productos farmacéuticos, su origen fósil no es muy aceptado por los consumidores, por lo que la demanda de este producto obtenido a partir de fuentes renovables como glicerol o azúcares es más indicado.

El glicerol puede ser convertido en 1,2-PDO mediante biocatálisis o mediante reacciones catalíticas en fase homogénea o heterogénea. A continuación se describen brevemente algunos aspectos básicos recogidos en la literatura.

a) **Biocatálisis.** Alguno de los procesos catalíticos alternativos para la obtención de 1,2-PDO a partir de fuentes renovables, se han basado en procesos biocatalíticos como la hidrogenolisis de azúcares u otros polioles mediante reacciones de fermentación aerobia o anaerobia [20-23]. Un ejemplo típico en el que las industrias de catálisis y de alimentación han desarrollado una tecnología conjunta es el proceso ideado por la compañía química *Ashland Inc.* y la compañía procesadora de alimentos *Cargill* [19]. El objetivo del proyecto era la producción de 1,2-PDO partiendo de glicerol procedente de una biorefinería en la que se producen 65.000 toneladas anuales de biodiésel [24-26]. *Cargill* presentó un proceso en el que se obtiene 1,2-PDO partiendo de carbohidratos y utilizando *Escherichia coli* o *Thermoanaerobacterium*

*thermosaccharolyticum* HG-8 [27, 28]. En cualquier caso, estas vías no resultan competitivas frente al proceso actual, ya que no se consiguen elevados volúmenes de producción.

b) **Catálisis homogénea.** Mediante esta vía la selectividad al producto de interés, el 1,2-PDO, es bastante baja, ya que se forman otros productos como propanol o éteres y se suelen obtener mezclas de 1,2-PDO y 1,3-PDO. Ya en 1985 *Celanese Corp.* [29] patentó el uso de complejos de Rh ( $\text{Rh}(\text{CO}_2)(\text{acac})$ ) y ácido wolfrámico en la reacción de hidrogenolisis de una solución acuosa de glicerol empleando gas de síntesis a 30 MPa y 473 K, obteniendo rendimientos a 1,2-PDO y 1,3-PDO del 20 % y 23 %, respectivamente. Posteriormente, *Shell* [30] desarrolló el uso de complejos homogéneos de Pd en una mezcla de agua-sulfolano en presencia de ácido metano sulfónico, consiguiendo tras 10 h de reacción una mezcla de 1-propanol, 1,2-PDO, 1,3-PDO de 47:22:31. Schlaf *et al.* [31] describieron la deshidroxilación del glicerol en sulfolano catalizada por complejos homogéneos de Ru bajo condiciones de operación moderadas (5 MPa y 383 K), pero los rendimientos a 1,2-PDO y 1,3-PDO fueron inferiores al 5 %. Más recientemente, los catalizadores que se han empleado son aquellos pertenecientes al grupo del Pt formando complejos con compuestos iodocarbonílicos o fosforosos, o ligandos de As o Sb. La selectividad a 1,2-PDO en estos procesos es inferior al 25 %, bajo condiciones de operación algo severas, temperaturas superiores a 373 K y presiones entre 0,5 y 10 MPa [32].

c) **Catálisis heterogénea.** Resulta especialmente atractivo el desarrollo de un proceso de hidrogenolisis de glicerol para la obtención de 1,2-PDO mediante catálisis heterogénea, con el que se consiga satisfacer la creciente demanda actual y que no presente ninguno de los inconvenientes anteriormente citados. Unas de las posibles vías de obtención de 1,2-PDO a partir de glicerol es la reacción de hidrogenación directa empleando los catalizadores ampliamente desarrollados para la producción de alcoholes grasos. Esta parte se desarrolla con más detalle en el siguiente apartado.

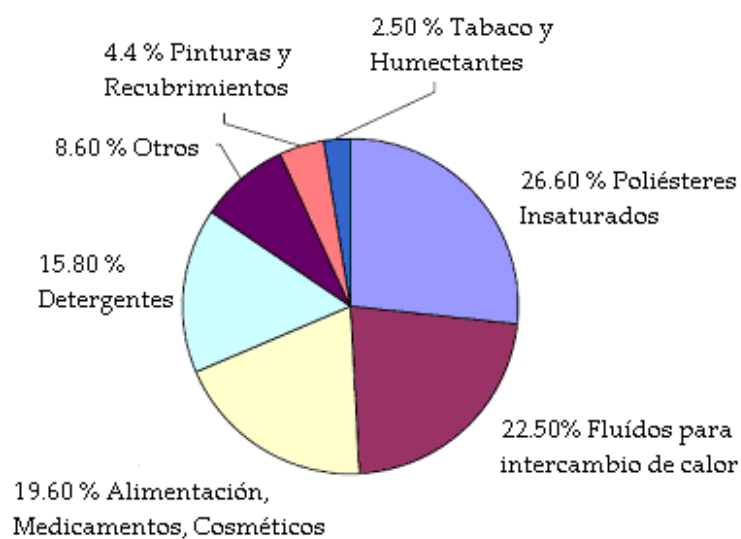
En relación a las **propiedades** del 1,2-propanodiol, es un compuesto orgánico alifático que presenta dos grupos hidroxilos por molécula en su estructura. Sus propiedades son intermedias entre las de los alcoholes con un único grupo hidroxilo y el glicerol, con tres grupos hidroxilo. Se trata de un líquido incoloro, inodoro e insípido. Las propiedades físicas del 1,2-PDO se recogen en la Tabla 1.2.

**Tabla 1.2.** Propiedades físicas del 1,2-PDO [33].

Punto de ebullición (K)	460,3
Flash point (copa abierta, K)	380
Punto de congelación (K)	213
Calor de vaporización (a 1 atm, cal·g <sup>-1</sup> )	165
Índice de refracción, $n_D^{20}$	1,4329
Gravedad específica	1,0363
Calor específico (a 25 °C, cal·g <sup>-1</sup> )	0,59
Tensión superficial (a 25 °C, dynes·cm <sup>-1</sup> )	0,37
Presión de vapor (a 20 °C, mm Hg)	0,05
Viscosidad (a 20 °C, cps)	60,5

En cuanto a los **usos comerciales del 1,2-propanodiol** se trata un producto de gran importancia en la industria debido a su amplio rango de aplicaciones prácticas. Muchas de estas aplicaciones están directamente relacionadas con sus propiedades físicas. Es altamente higroscópico, su baja toxicidad y excepcional estabilidad, junto a su alto punto de ebullición y baja presión de vapor hacen que resulte un intermedio químico de gran relevancia. Puede ser empleado como producto final o bien utilizarse como intermedio químico, haciendo reaccionar uno o sus dos grupos hidroxilo. Este producto puede ser encontrado en multitud de productos y aplicaciones diversas. A continuación se citan algunas de las más destacadas en las que el 1,2-PDO se emplea, bien como una parte integral del propio producto o bien para facilitar su producción: en textiles, termoplásticos, pinturas a base de látex, fluidos de transferencia de calor, fluido anticongelante en aviación y automóviles, tratamientos de gas natural, fluidos en procesos químicos, fluidos hidráulicos, industria del papel y embalaje, adhesivo,

plastificante, pesticidas, cosmética, industria farmacéutica, alimentación y electrónica. En la Figura 1.6. se muestra una distribución de las principales aplicaciones de este producto.



**Figura 1.6.** Distribución de varios usos del 1,2-PDO [33].

## 1.2. HIDROGENOLISIS DE GLICEROL A 1,2-PDO MEDIANTE CATÁLISIS HETEROGÉNEA

### 1.2.1. Sistemas catalíticos y condiciones de operación

Antes de presentar los diversos sistemas catalíticos que se han descrito en la literatura para la reacción de hidrogenolisis de glicerol, es importante indicar que en general esta reacción se ha llevado a cabo en fase líquida empleando reactores discontinuos. No obstante, recientemente están cobrando atención los estudios en los que se emplean reactores de lecho fijo para tratar la reacción en fase vapor. Sin embargo, estos trabajos son aun muy escasos y en general suelen hacer referencia a estudios comparativos de la actividad catalítica mostrada por el mismo sistema en fase líquida frente al comportamiento en fase vapor, o bien se refieren a la reacción de deshidratación de glicerol. En consecuencia, en este apartado no se ha hecho una diferenciación exhaustiva y únicamente se ha indicado en la descripción de las condiciones de operación si la reacción se ha estudiado en fase líquida o vapor.

A continuación se van a describir los principales sistemas catalíticos recogidos en la literatura. No se ha tratado de hacer una comparación entre ellos puesto que las condiciones de reacción empleadas en cada caso son muy distintas (concentración de la disolución de glicerol, cantidad de catalizador, presión de hidrógeno, temperatura y tiempo de reacción). No obstante, con los datos de presión de hidrógeno y temperatura se ha tratado de establecer tendencias generales, pues son las variables que más pueden encarecer el proceso.

#### 1.2.1.1. *Distintos tipos de catalizadores empleados en la reacción de hidrogenolisis de glicerol*

En la Tabla 1.3. se recogen algunos de los ejemplos descritos en la literatura sobre catalizadores empleados en la reacción de hidrogenolisis de glicerol. Montassier *et al.* [34] describen el empleo de catalizadores de Ru/C en la reacción de hidrogenolisis de glicerol en fase acuosa a 6 MPa de presión de hidrógeno y 483 K, aunque principalmente se obtiene etilenglicol (selectividad del 47 %, frente al 12 % de 1,2-

PDO). Sin embargo, bajo las mismas condiciones de reacción con el mismo catalizador modificado con sulfuros (Ru-S/C) la selectividad a 1,2-PDO aumenta hasta un 79 %. Dasari *et al.* [35] comparan la actividad catalítica de diferentes catalizadores metálicos comerciales (Pd, Pt, Ru) soportados sobre C en la reacción de hidrogenólisis de una disolución acuosa de glicerol a 1,4 MPa de presión de hidrógeno y 473 K. El catalizador que mayor conversión de glicerol mostró fue el de Ru/C, con 43,7 %, frente a 34,6 % para Pt/C y 5 % para Pd/C. Por el contrario, el catalizador con una mayor selectividad a 1,2-PDO (82,7 %) fue el de Pt/C, frente a 72 % para Pd/C y 40 % para Ru/C. Furikado *et al.* [36] también comparan la actividad catalítica de catalizadores metálicos soportados (Rh, Ru, Pd, Pt) sobre C, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 8 MPa de presión de hidrógeno y 393 K. Deducen varias conclusiones interesantes: (i) los catalizadores basados en Pd o Pt son poco activos (conversión < 1 %); (ii) en general, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no es un buen soporte (conversión < 1 %); (iii) el Ru es más activo cuando está soportado sobre C (conversión 3,5 % frente a 0,2 % sobre otros soportes); (iv) el catalizador más activo es el de Rh/SiO<sub>2</sub> (conversión 7,2 % y selectividad a 1,2-PDO de 38,1 %).

**Tabla 1.3.** Sistemas catalíticos basados en metales nobles empleados en la reacción de hidrogenólisis de glicerol.

Sistema catalítico	Glicerol/Agua/Catalizador (g)	P <sub>H<sub>2</sub></sub> (MPa)	T (K)	t (h)	X (%)	Sproductos (%)	Autor (Referencia)
Ru/C	6,5/154/n.r.	6	483	a	a	1,2-PDO (12) EG (47) Propano (8) Etano (26)	Montassier [34]
Ru-S/C	6,5/154/n.r.	6	483	a	a	1,2-PDO (79) EG + CH <sub>4</sub> (21)	Montassier [34]
Pd/C (5 wt %)	50/10/2,5	1,4	473	24	5	1,2-PDO (72,0)	Dasari [35]
Pt/C (5 wt %)	50/10/2,5	1,4	473	24	34,6	1,2-PDO (82,7)	Dasari [35]
Ru/C (5 wt %)	50/10/2,5	1,4	473	24	43,7	1,2-PDO (40,0)	Dasari [35]
Rh/SiO <sub>2</sub> (4 wt %)	4/16/0,15	8	393	10	7,2	1,2-PDO (38,1) 1,3-PDO (7,9) 1-PrOH (35,2) 2-PrOH (12,6)	Furikado [36]

n.r.: datos no especificados. a: datos de selectividad a baja conversión.

También se ha descrito el uso de Ru conjuntamente con otros metales en un catalizador multimetálico, que permite obtener conversiones superiores al 80 % con selectividades a 1,2-PDO de un 30 %, a una temperatura de 393 K y 8 MPa de presión [37]. En estos sistemas, junto a la influencia del metal y del soporte, es muy importante la elección del disolvente, ya que ejerce una gran influencia en la actividad del sistema catalítico, especialmente sobre la selectividad hacia 1,2-PDO o 1,3-PDO [38]. Por ejemplo, en sulfolano se consiguen mayores conversiones, pero el producto que se obtiene principalmente es 1-propanol, con un rendimiento a 1,3-PDO doble que de 1,2-PDO. En dioxano se favorece la rotura el enlace C–C por lo que se obtienen grandes cantidades de etilenglicol, etanol y metanol, aunque las selectividades a 1,2-PDO y 1,3-PDO son similares. Finalmente, empleando agua como disolvente se favorece la formación de 1,2-PDO frente a 1,3-PDO.

En general, con los catalizadores basados en fases activas de **metales nobles** (Ru, Rh, Pd y Pt) soportados [34-38] las condiciones experimentales descritas para la reacción son exigentes, con presiones elevadas (10-30 MPa) y temperaturas moderadas (453-523 K). Además, se obtienen bajos rendimientos porque no son selectivos al enlace C–O o C–C. Asimismo, las concentraciones metálicas necesarias son muy elevadas, del 5 % en peso y superiores, haciendo que estos catalizadores resulten muy caros.

Como una alternativa a los metales nobles soportados, se presentan los **sistemas basados en Ni o en Cu**, que además de ser económicamente más atractivos que los metales nobles soportados, poseen menor capacidad de rotura del enlace C–C frente al ataque del enlace C–O. En cuanto al empleo de catalizadores basados en Ni, no son muchos los trabajos que se pueden encontrar en la literatura. Se puede citar el trabajo de Yu *et al.* [39] empleando catalizadores de níquel soportados sobre carbón activo (CA) promovidos mediante la adición de diferentes metales en la reacción de hidrogenolisis de glicerol a 473 K y presión de hidrógeno de 5 MPa. Tras 6 horas de reacción se alcanzó una conversión de 57,5 % y 65,6 % y 77,9 % y 73,5 % de selectividad a 1,2-PDO con los catalizadores Ni-Cu/AC y Ni-Zn/AC, respectivamente. El mejor comportamiento se obtuvo con un catalizador Ni-Ce/AC con el que se consiguió un



90,4 % de conversión y 65,7 % de selectividad. En relación a los catalizadores de Ni másicos, se puede destacar el uso de Ni Raney, bajo unas condiciones de operación relativamente suaves [40], 463 K y 1 MPa, sin empleo de disolventes, con una conversión de glicerol del 97 % y una selectividad a 1,2-PDO del 71 % y los sistemas de Re/Ni con los que se consiguen unos rendimientos a 1,2-PDO y 1,3-PDO del 44 % y 5 %, respectivamente, operando a 503 K y 8,2 MPa, después de 4 horas de reacción [41, 42]. Aunque la actividad catalítica mostrada por este tipo de sistemas es aceptable operando bajo condiciones de operación no muy severas, su empleo no ha despertado tanto interés como los sistemas catalíticos basados en cobre. A continuación se describirán estos sistemas en mayor profundidad.

#### 1.2.1.2. Catalizadores másicos basados en Cu

Respecto a los sistemas catalíticos basados en cobre, en primer lugar cabe mencionar los catalizadores soportados. Chaminand *et al.* [38] publicaron sus estudios sobre la hidrogenación selectiva de glicerol a 1,2-PDO a 453 K y 8 MPa con catalizadores de Cu sobre ZnO, C y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en distintos disolventes (H<sub>2</sub>O, sulfolano, dioxano) con aditivos (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>). La selectividad hacia 1,2-PDO alcanzada con un 5 % molar de un catalizador de CuO/ZnO en una solución acuosa de glicerol fue del 100 %, pero con un rendimiento relativamente bajo, 19 %, tras 90 horas de reacción. En el trabajo de Bienholz *et al.* [43] se llevó a cabo la hidrogenólisis de glicerol, tanto en fase líquida como en fase vapor, con una serie de catalizadores Cu-SiO<sub>2</sub> con un contenido en cobre variable (36–89 % en peso de cobre), preparados mediante los métodos de impregnación a humedad incipiente (IW) e intercambio iónico (IE). En la reacción en fase vapor se logró el mejor comportamiento catalítico (conversión completa de glicerol y selectividad a 1,2-PDO del 87 %) con 1 gramo catalizador Cu-SiO<sub>2</sub>-IE bajo unas condiciones de operación de 525 K, 1,5 MPa de hidrógeno y 300 mL·min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>, mientras que con el mismo catalizador en la reacción en fase líquida, se logró un 52 % de conversión y una selectividad del 98 %. Estos resultados son muy prometedores, sin embargo, en las investigaciones llevadas a cabo por Huang *et al.* [44] donde se compara

el comportamiento catalítico en la reacción de hidrogenolisis de glicerol en fase acuosa (4 gramos de catalizador reducido, 80 gramos de una disolución acuosa al 80 % en peso de glicerol, presión de hidrógeno de 9 MPa y 12 horas de tiempo de reacción) de un catalizador Cu-SiO<sub>2</sub> soportado preparado mediante impregnación (IM) con otro másico obtenido mediante precipitación-gel (PG). Se demuestra que el catalizador Cu-SiO<sub>2</sub>-PG muestra un comportamiento catalítico superior (conversión 73,4 % vs. 25,6 % y selectividad 94,3 % vs. 95,2 %) debido a las excelentes propiedades que presenta, como son una elevada dispersión metálica, pequeños tamaños de partículas metálicas y en consecuencia una elevada superficie de cobre expuesta, una mayor interacción entre el Cu y el SiO<sub>2</sub> y mayor resistencia a la sinterización.

En la literatura se encuentran más ejemplos, tanto de sistemas soportados como másicos, pero en general, como se ha comentado anteriormente, los **catalizadores másicos** presentan excelentes ventajas frente a los **catalizadores soportados**, tales como que es posible aumentar la carga metálica hasta alcanzar valores elevados, se consigue un contacto íntimo entre los óxidos que puede repercutir favorablemente en las propiedades y estructura del sistema catalítico en cuestión y pueden presentar elevada cantidad de cobre metálico expuesto en la superficie, a pesar de poseer menor superficie específica.

Centrando ahora la atención en los **sistemas catalíticos másicos** (ver Tabla 1.4.), el ejemplo más destacado es el catalizador de cromita de cobre, que se ha presentado como uno de los catalizadores más activos, con un rendimiento a 1,2-PDO del 47 % [35], después de 24 horas de reacción, a una presión de hidrógeno de 1,4 MPa y 473 K. Sin embargo, el Cr (VI) es un elemento no deseable en la formulación de un catalizador por su elevado efecto contaminante y en muchos países su uso está restringido o incluso prohibido. En consecuencia, se ha tratado de sustituir el Cr por otros elementos.

**Tabla 1.4.** Sistemas catalíticos basados en Cu empleados en la reacción de hidrogenolisis de glicerol.

Sistema catalítico	Glicerol/Agua/ Catalizador (g)	P <sub>H2</sub> (MPa)	T (K)	t (h)	X (%)	Sproductos (%)	Autor (Referencia)
Cromita de Cu	50/10/2,5	1,4	473	24	65,3	1,2-PDO (89,6)	Dasari [35]
Cu/C	0,11mol·L <sup>-1</sup> glicerol/4	4	493	65	2,4 <sup>a</sup>	1,2-PDO (83) EG (17)	Montassier [45]
Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (55 wt%)	1,8 cm <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> (30 % glicerol)/4	-	453-473 <sup>b</sup> 418-433 <sup>b</sup>	1	100	1,2-PDO (93)	Sato [46]
Cu-Al-O (Cu/Al = 1)	20/80/0,8	7	493	5	38	1,2-PDO (91) EG (2,4) Acetol (2,6)	Mane [47]
Cu-MgO (15 wt%)	6/2/1	3	453	40	94,2	1,2-PDO (96,4)	Yuan [48]
Cu-ZnO (Cu/Zn =1)	15/65/1,2	4,2	473	12	22,5	1,2-PDO (83,6) EG (10,7)	Wang [49, 50]
Cu-ZnO (Cu/Zn =1)	20/80/1,2	2	473	16	37	1,2-PDO (92)	Balaraju [51]
Cu-Zn-Al-O (32,3 wt%)	H <sub>2</sub> /glicerol = 140 <sup>c</sup>	3	463	WHSV= 0,08 h <sup>-1</sup>	96,2	1,2-PDO (92,2)	Huang [52]
Cu-Zn-Al-O (Cu/Zn/Al = 1/1/4)	20/80/5 <sup>d</sup>	1,4	473	24	48	1,2-PDO (93,9) Acetol (6)	Meher [53]
Cu:Zn:Zr:Al (12:1:2:4)	5,9 mmol gly·h <sup>-1</sup> / 0,5	-	523	5	100	1,2-PDO (81)	Sato [54]

n.r.: datos no especificados. <sup>a</sup> actividad mol·h<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup> × 10<sup>3</sup>; <sup>b</sup> gradiente de temperatura; <sup>c</sup> relación molar;

<sup>d</sup> porcentaje en peso.

Se ha recogido en la literatura el empleo de catalizadores de Cu Raney [55, 56] con selectividad a 1,2-PDO del 91%; Cu/C [45] alcanzando selectividades a 1,2-PDO del 83 % y catalizadores bimetalicos basados en Cu-Pt y Cu-Ru [34] activos a presiones entre 1,0–4,0 MPa y temperaturas entre 493–513 K. En el trabajo de Sato *et al.* [46] se llevó a cabo la reacción con un catalizador de Cu modificado con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparado mediante coprecipitación, operando a presión atmosférica y bajo un gradiente de temperaturas. En primer lugar se dio la deshidrogenación del glicerol a acetol a 453–473 K, seguida de la hidrogenación a 1,2-PDO a 418–433 K, con una selectividad a 1,2-PDO superior al 93 % y conversión de glicerol completa. Mane *et al.* [47] presentaron un catalizador nanoestructurado de Cu:Al preparado mediante coprecipitación y digestión. Operando a una presión de hidrógeno de 7 MPa, 493 K y tras sólo 5 horas de reacción, se alcanzó una selectividad a 1,2-PDO superior al 91 % y una conversión de glicerol del 38 %. Otro ejemplo de un sistema basado en Cu se encuentra en el trabajo

de Yuan *et al.* [48] que con un catalizador de Cu-MgO obtuvieron una conversión del 94,2 % y una selectividad a 1,2-PDO del 96,4 % en la hidrogenolisis de glicerol tras 40 horas de reacción a 453 K y 3 MPa de presión de hidrógeno. Atribuyeron este excelente comportamiento a los pequeños tamaños de los cristales de Cu y MgO.

Unos catalizadores que también son muy prometedores por la elevada actividad alcanzada son los de Cu-ZnO pero resultan activos a altas temperaturas (423–593 K) y presiones (10–25 MPa) [57, 58]. Sin embargo, estos sistemas han sido empleados durante décadas en una gran variedad de aplicaciones industriales por lo que en la literatura se pueden encontrar exhaustivos estudios sobre metodología de preparación, efectos morfológicos y estructurales en la actividad catalítica, etc. De esta forma, el mayor conocimiento sobre estos sistemas catalíticos ha sido un factor determinante para que algunos grupos centraran sus investigaciones en este campo y en la actualidad se encuentran varios trabajos en la literatura. Entre los más recientes y destacados se pueden citar los de Wang *et al.* [49, 50] en la reacción de hidrogenolisis de glicerol a 473 K, presión de hidrógeno de 4,2 MPa y 12 horas de reacción con una serie de catalizadores basados en Cu-ZnO preparados por el método de coprecipitación. En este trabajo presentan un estudio sobre la optimización de la composición del catalizador, encontrando la composición Cu:Zn de 50:50 como la óptima (22,5 % de conversión y 83,6 % de selectividad a 1,2-PDO. Posteriormente, Balaraju *et al.* [51] logran una conversión de glicerol del 37 % y una selectividad a 1,2-PDO del 92 % empleando el mismo catalizador (Cu:Zn de 50:50) a menor presión de hidrógeno (2 MPa) tan sólo aumentando el tiempo de reacción a 16 horas.

Según lo expuesto, los catalizadores basados en Cu-ZnO parecen ser muy prometedores, ya que se muestran activos y selectivos en la reacción de hidrogenolisis de glicerol para la obtención de 1,2-PDO bajo condiciones de operación relativamente moderadas. Estos sistemas también se han modificado añadiendo un tercer y cuarto componente en su formulación. Se ha descrito el empleo de **sistemas ternarios**, incluyendo óxido de aluminio, óxido de titanio, etc. [52–54, 58, 59] en la composición. Huang *et al.* [52] consiguieron conversión de glicerol de 96,2 % y selectividad a 1,2-

PDO superior al 92 % con catalizadores de Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados mediante coprecipitación, a 463 K y 0,64 MPa en la reacción de hidrogenolisis en fase vapor. Meher *et al.* [53] emplearon el mismo sistema catalítico y unas condiciones de operación más favorables (presión de 1,4 MPa y 473 K) en la reacción en fase acuosa, sin embargo no consiguieron igualar el comportamiento catalítico mostrado por el sistema anterior de Huang *et al.* puesto que aunque la selectividad fue del mismo orden (93,9 %), la conversión solo alcanzó el 48 %. Mencionar también el trabajo de Sato *et al.* [54] sobre la reacción de glicerol en fase vapor con catalizadores de Cu:Zn:Zr:Al con los que alcanzaron conversión completa de glicerol con una selectividad a 1,2-PDO del 81 %.

En cuanto a la **metodología de preparación** de los catalizadores másicos basados en cobre, en el trabajo de Huang *et al.* [44] para la preparación de catalizadores Cu-SiO<sub>2</sub> se empleó el método de precipitación-gel, consiguiendo un catalizador con buena dispersión metálica y pequeños tamaños de partículas de cobre. En cuanto a los catalizadores basados en Cu-ZnO, Bienholz *et al.* [60] presentaron una comparativa entre un catalizador obtenido mediante coprecipitación y otro mediante el método del oxalato, encontrando que este último presenta un mejor comportamiento catalítico (conversión del 46 % frente a 17 % y selectividad a 1,2-PDO similar, del 90 %) que atribuyen a la mayor área superficial de cobre metálico (30 m<sup>2</sup>·gcat<sup>-1</sup> para el catalizador obtenido mediante el método del oxalato frente a 16,7 m<sup>2</sup>·gcat<sup>-1</sup> para el catalizador obtenido por coprecipitación). Sin embargo, en la mayor parte de la literatura que se ha recogido en este apartado los catalizadores han sido sintetizados mediante el método de coprecipitación [44, 49-54, 59], mediante el cual se ha demostrado que se obtienen sistemas bimetalicos con excelentes propiedades físico-químicas como una elevada dispersión del cobre, y por tanto mayor superficie metálica de cobre expuesta tras reducción. Además, hay un elevado grado de contacto interfacial entre las especies, e incluso existe la posibilidad de la incorporación de cobre en la red del óxido. Dadas las excelentes propiedades que presentan los catalizadores preparados mediante

coprecipitación se ha considerado utilizar este método para la preparación de los catalizadores que serán estudiados en esta Tesis Doctoral y por tanto, no se profundizará sobre la influencia en el comportamiento catalítico de distintas metodologías de preparación. No obstante, en uno de los capítulos se hará una comparación entre la estructura y actividad de un catalizador obtenido mediante coprecipitación y otro mediante mezcla física.

### *1.2.1.3. Condiciones de operación: relevancia en el comportamiento catalítico y estudios paramétricos*

Respecto a las **condiciones de operación** empleadas, de todos los estudios publicados en la literatura se puede deducir que se trabaja bajo condiciones de reacción muy diversas, generalmente severas, si bien, con los sistemas catalíticos basados en cobre estas condiciones son relativamente moderadas. En cualquier caso, aunque *a priori* en la literatura no se establecen unas condiciones de operación óptimas, lo que está claro es que es necesario realizar un estudio detallado de las variables que pueden afectar en la reacción como la temperatura, el tiempo, la presión de hidrógeno, la carga de catalizador, la concentración de la disolución de glicerol, el disolvente empleado y el pH del medio. En la literatura no se ha evaluado el efecto de la velocidad de agitación, por lo que no se ha incluido en este estudio. Son muchos los trabajos recogidos en bibliografía que abordan dicho estudio paramétrico, no se considera oportuno detallarlos minuciosamente puesto que la información proporcionada se aplica exclusivamente al sistema catalítico estudiado, sin embargo, a continuación se describe brevemente el efecto sobre la actividad catalítica que ejerce cada una de las variables enumeradas.

Respecto a la **temperatura de reacción**, es bien conocido que bajas temperaturas promueven una fuerte adsorción del intermedio de reacción sobre la superficie del catalizador, aumentando la probabilidad de su descomposición. Por el contrario, altas temperaturas favorecen la desorción, aumentando de esta forma la conversión, si bien, temperaturas muy elevadas favorecen la rotura de los enlaces C-C y C-O, lo que se

traduce en una mayor formación de productos de degradación y pérdida de selectividad [35, 36, 49, 51]. En cuanto al **tiempo de reacción**, en general al aumentar el tiempo de reacción se aumenta la conversión, pero puede afectar negativamente a la selectividad si los productos de reacción formados no son lo suficientemente estables y descomponen con tiempos prolongados de reacción [51]. La **presión de hidrógeno** es otro parámetro a considerar ya que un aumento supone aumentar la solubilidad del hidrógeno en el medio de reacción, desplazando el equilibrio hacia la formación de productos. Respecto a la **carga de catalizador**, un incremento de ésta supone mayor superficie específica disponible para que tenga lugar la reacción, de forma que la conversión aumenta proporcionalmente [35]. No obstante, una excesiva cantidad de catalizador disponible puede disminuir la selectividad si se favorecen las reacciones de degradación de los productos formados. En relación a la **concentración de glicerol** en la disolución, en general se observa que a medida que aumenta, la conversión disminuye debido a la menor cantidad de centros activos disponibles en la superficie del catalizador [51], pudiendo además disminuir la selectividad como consecuencia de la degradación de los productos de reacción por reacciones de polimerización [35]. Otra variable que puede tener cierto efecto en la actividad catalítica es el **disolvente** empleado, como ya apuntaron Chaminand *et al.* [38], el interés general de las investigaciones sobre la reacción de hidrogenolisis de glicerol radica en poder llevar a cabo esta reacción con el glicerol procedente del proceso industrial de producción de biodiésel, que viene acompañado de agua. Por tanto, no se ha considerado una variable a optimizar. En cuanto al **pH del medio de reacción**, existe cierta controversia en relación al modo en el que influye en la reacción. En el apartado 1.2.2.2. se abordará con detalle.

Finalmente, otro punto sobre el que existe cierta discrepancia es la **necesidad o no de activar los catalizadores metálicos previamente** a la reacción de hidrogenolisis de glicerol a 1,2-PDO. En general, en la mayor parte de las publicaciones la reacción se lleva a cabo empleando catalizadores metálicos reducidos previamente, ya que afirman que la fase activa para la hidrogenación es el metal y no el óxido. Por el contrario,

Bienholz *et al.* [60] muestran que un catalizador basado en CuO-ZnO (33 % en peso de CuO) resulta muy activo y selectivo (40 % de conversión y 96 % de selectividad) en la reacción de hidrogenolisis glicerol a 5 MPa de presión de hidrógeno, 473 K y 7 horas de reacción. Demuestran que la desactivación del catalizador se debe a la reducción del CuO a Cu durante el transcurso de la reacción, por tanto, es el CuO la especie activa y no el Cu. En una posición intermedia se encuentran otros autores que proponen que no es necesaria la activación previa puesto que el hecho de estar operando en presencia de hidrógeno facilita la reducción del catalizador durante la reacción, aunque inciden sobre ciertos matices. Este es el caso del trabajo de Huang *et al.* [44] en la reacción de hidrogenolisis de una solución acuosa de glicerol, a 9 MPa de presión de hidrógeno, 473 K, 12 horas de tiempo de reacción y empleando un catalizador de Cu/SiO<sub>2</sub> (30 % en peso de CuO) preparado por precipitación-gel (PG) o por impregnación (IM). Comparan la actividad catalítica con cada uno de los catalizadores calcinados con la obtenida con los catalizadores reducidos previamente. Encuentran que la etapa de pre-reducción no influye en el comportamiento catalítico del catalizador IM, ya que muestra los mismos valores de conversión de glicerol (22,9 % para el calcinado frente a 25,6 % para el reducido) y selectividad a 1,2-PDO (94,5 % para el calcinado frente a 95,2 % para el reducido). Por el contrario, en el catalizador PG la pre-reducción influye favorablemente puesto que se observa un notable aumento de la conversión (52,7 % frente a 73,4 %), aunque la selectividad no se ve afectada (93,1 % frente a 94,3 %). Las diferencias encontradas sobre la influencia de la etapa de pre-reducción en el catalizador preparado por IM frente al PG las atribuyen al efecto de la activación previa sobre las partículas de cobre en cada uno de los catalizadores. En el caso del catalizador IM usado, el tamaño de los cristales de cobre metálico con o sin reducción previa es muy similar (31,1 nm frente a 35,2 nm, respectivamente) por lo que la actividad mostrada por ambos es del mismo orden, lo que además sugiere que la superficie reactiva que se genera durante la reacción presenta la misma naturaleza que la generada durante la reducción "*ex-situ*". Por el contrario, en el catalizador PG calcinado se tiene un tamaño de 19,6 nm frente a 9 nm en el catalizador reducido, es



decir, la pre-reducción del catalizador favorece la resistencia a la sinterización de las partículas de cobre durante la reacción, y por tanto, las diferencias observadas en la actividad se deben probablemente a la extensión de la sinterización de las partículas de metálicas de cobre durante la reacción. Wang *et al.* [49] en la reacción de hidrogenolisis de glicerol a 473 K, presión de hidrógeno de 4,2 MPa y 12 horas de reacción con un catalizador Cu-ZnO (Cu/Zn = 1) preparado por coprecipitación también observan la influencia de la activación previa, aunque en este caso la pre-reducción aumentó la selectividad (29,4 % frente a 83,6 %), permaneciendo la conversión invariable (21,1 % frente a 22,5 %). Las diferencias observadas también las atribuyeron al menor tamaño de los cristales de cobre metálico que muestra el catalizador usado cuando se ha activado previamente (22,8 nm frente a 32,9 nm).

En resumen, en la mayor parte de los trabajos publicados en bibliografía se considera que la fase activa es el Cu metálico y por tanto es necesaria la activación previa de los catalizadores, si bien algunos autores sugieren que la activación previa es necesaria únicamente para aumentar la resistencia a la sinterización ya que durante la reacción el CuO se reduce a Cu. Por el contrario, también se sugiere que el CuO es activo y selectivo en esta reacción y que su reducción a Cu durante la reacción causa la desactivación del catalizador. Dada la controversia existente, este punto será considerado para su estudio en la presente Tesis Doctoral.

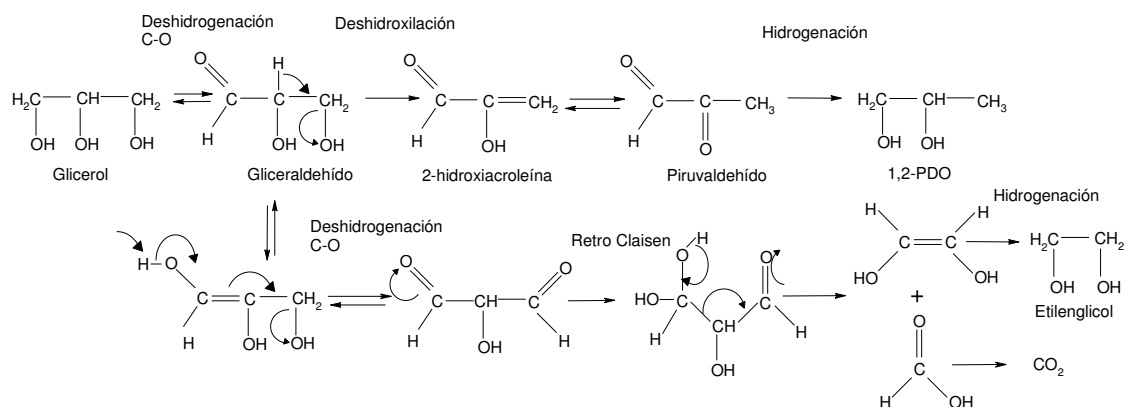
### **1.2.2. Mecanismo de reacción**

#### *1.2.2.1. Descripción de los diferentes mecanismos*

En la literatura se han propuesto básicamente dos mecanismos de reacción para tratar de explicar y entender cómo ocurre la reacción de hidrogenolisis de glicerol. Posteriormente, diversos autores han propuesto diferentes modificaciones para justificar la formación de otros productos a través de reacciones secundarias que tienen lugar. De esta forma, los mecanismos propuestos podrían agruparse en dos: (i) aquellos que consideran que ocurre la deshidrogenación del glicerol, seguida de la

deshidratación y finalmente la hidrogenación de los intermedios; (ii) o aquellos que sugieren que en primer lugar se da la deshidratación del glicerol y posteriormente el compuesto intermedio se hidrogena a 1,2-PDO.

Dentro del primer grupo destaca el mecanismo de reacción propuesto por Montassier *et al.* (Figura 1.7.) [34, 55, 61] y que se encuentra ampliamente aceptado. Estos autores sugieren que en primer lugar ocurre una reacción de deshidrogenación del glicerol sobre el catalizador metálico formándose gliceraldehído, en equilibrio con su tautómero enólico. A continuación, tiene lugar la reacción de deshidroxilación mediante un ataque nucleofílico de agua o especies OH adsorbidas, formándose 2-hidroxiacroleína en equilibrio con piruvaldehído. Y finalmente, hidrogenación de este intermedio a 1,2-PDO.



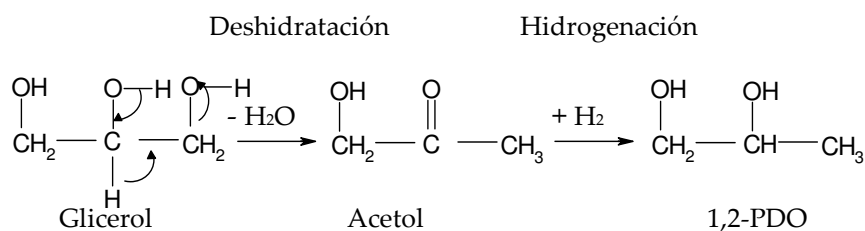
**Figura 1.7.** Esquema del mecanismo de la reacción de hidrogenolisis de glicerol propuesto por Montassier [55].

En el esquema de la Figura 1.7. también se sugiere la posible formación de otros productos como etilenglicol y  $\text{CO}_2$ , productos de degradación como consecuencia de una reacción de deshidrogenación de la forma enólica del aldehído glicérico seguida de una reacción retro-aldólica catalizada por una base. Así pues, según este mecanismo, la adición de una base al medio de reacción debería incrementar la conversión de glicerol tanto a etilenglicol como a 1,2-PDO, ya que las respectivas reacciones, reacción retro-aldólica y deshidratación, están catalizadas por especies hidroxilo adsorbidas. Esta

teoría no consiguió elucidar claramente cuál es el papel del elemento metálico y del medio de reacción, pero sí supuso un punto de partida para comenzar el estudio del mecanismo de la reacción, teniendo presente que ambos aspectos pueden ejercer cierta influencia, como se verá en el siguiente apartado.

Wang *et al.* [49, 50] y posteriormente Huang *et al.* [52], empleando catalizadores de Cu-ZnO apuntan que la conversión de glicerol a 1,2-PDO sigue un mecanismo bifuncional que ocurre mediante una combinación de deshidratación sobre los centros ácidos del catalizador seguida de la hidrogenación sobre los centros metálicos [36, 49, 62-65]. Concretamente, en primer lugar ocurre la deshidrogenación a gliceraldehído, seguida de la deshidratación a piruvaldehído sobre los centros ácidos del ZnO, posteriormente la hidrogenación a acetol y finalmente a 1,2-PDO, ambas catalizadas por los centros metálicos del Cu. Es decir, se propone el mismo mecanismo de reacción descrito en la Figura 1.7., pero en lugar de la hidrogenación directa del piruvaldehído a 1,2-PDO, se da un paso intermedio de hidrogenación a acetol y posterior hidrogenación a 1,2-PDO.

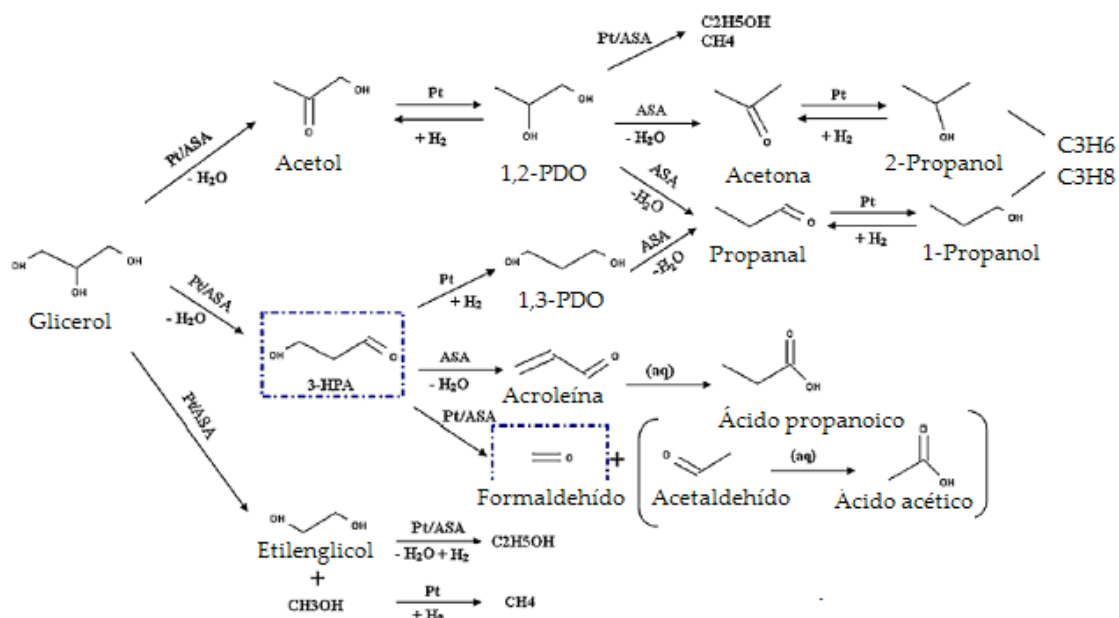
Otro posible mecanismo de reacción que se encuentra en la literatura, es el de Suppes *et al.* [35]. Propusieron un mecanismo de reacción en dos etapas, en la primera de ellas, la etapa determinante, tiene lugar la deshidratación del glicerol formándose acetol como producto intermedio; y en una segunda etapa, este compuesto se hidrogena para dar lugar finalmente a 1,2-PDO, como se muestra en el esquema de la Figura 1.8.



**Figura 1.8.** Esquema del mecanismo de la reacción de hidrogenolisis de glicerol propuesto por Suppes [35].

En sus investigaciones, Suppes *et al.* [35] estudiaron el efecto del agua, encontrando que la reacción tiene lugar incluso en su ausencia. Por otro lado, utilizaron un catalizador de Cu-cromita previamente reducido bajo un flujo de hidrógeno por lo que no es posible la existencia de especies hidroxilo en su superficie que intervengan en la reacción. Por tanto, según estos investigadores, sus observaciones contradecían el mecanismo anterior propuesto por Montassier [55], estando avalado por los estudios de Cameron *et al.* [20], en el que se sintetizó 1,2-PDO mediante una ruta biocatalítica vía acetol como compuesto intermedio, partiendo de glicerol y otros azúcares. Además, en la actualidad, la síntesis de 1,2-PDO ópticamente activo se lleva a cabo mediante la reducción de acetol [66], lo cual apoya el mecanismo propuesto por Suppes *et al.* [35].

Otro trabajo que apoya esta teoría es el de Gandarias *et al.* [67] con un catalizador de Pt soportado sobre  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Estos autores proponen un mecanismo bifuncional en el que los centros ácidos localizados en la superficie de la  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  son los responsables de la deshidratación de glicerol a acetol, mientras que los centros metálicos del Pt catalizan la hidrogenación del acetol a 1,2-PDO (Figura 1.9).



**Figura 1.9.** Esquema del mecanismo de la reacción de hidrogenolisis de glicerol propuesto por Gandarias *et al.* [67].

Además, como se indica en la Figura 1.9., las sucesivas reacciones de deshidratación del 1,2-PDO formado da lugar a la aparición de productos de degradación, tales como acetona y propanal, que pueden ser hidrogenados a 2-propanol y 1-propanol, respectivamente. Asimismo, se contempla la formación de productos como etilenglicol y metanol a partir de glicerol, y su hidrogenación a etanol y metano, respectivamente.

Otras variantes de estos mecanismos han sido propuestas y aún existe controversia acerca de cuál es el más acertado, si bien, hay que tener muy en cuenta que en las investigaciones presentadas hay gran divergencia respecto a las condiciones de reacción, sistemas catalíticos empleados y otras variables como disolventes y pH del medio de reacción. Este último punto se discutirá en la siguiente sección. Así pues, parece lógico considerar que todas estas variables influyen notablemente y no hay un único mecanismo posible. En la presente memoria de Tesis Doctoral se ha considerado el mecanismo propuesto por Suppes *et al.* [35], y apoyado por las investigaciones de Miyazawa *et al.* [63, 64] y Gandarias *et al.* [67], en el que se considera que ocurre la deshidratación del glicerol a acetol y su posterior hidrogenación a 1,2-PDO.

#### 1.2.2.2. Dependencia del mecanismo con el pH del medio: efecto de los aditivos líquidos/sólidos y ácidos/básicos

Como ya se ha ido apuntando, ciertos autores han remarcado la influencia que ejerce el medio de reacción (disolventes, pH) sobre el mecanismo. Es conocido que la presencia de **ácidos** [31, 38, 63, 64, 68-70] o **bases** [49, 71-76] en el medio de reacción pueden afectar significativamente a la actividad y selectividad en la reacción de hidrogenólisis de glicerol. No se han llevado a cabo exhaustivos estudios sobre este tema y no se conoce con detalle si la presencia de éstos efectivamente tiene alguna influencia en el mecanismo de reacción o bien provoca cambios estructurales en los catalizadores que repercuten de alguna forma en su comportamiento catalítico. No obstante, cada vez es más frecuente encontrar en la literatura estudios en los que se

observa el efecto de la adición de ácidos o bases y se tiene en cuenta el pH del medio de reacción. En estos estudios se concluye principalmente **que la adición de ácidos al medio de reacción favorece la formación de 1,3-PDO, por el contrario, la adición de bases dirige la reacción hacia la formación de 1,2-PDO.**

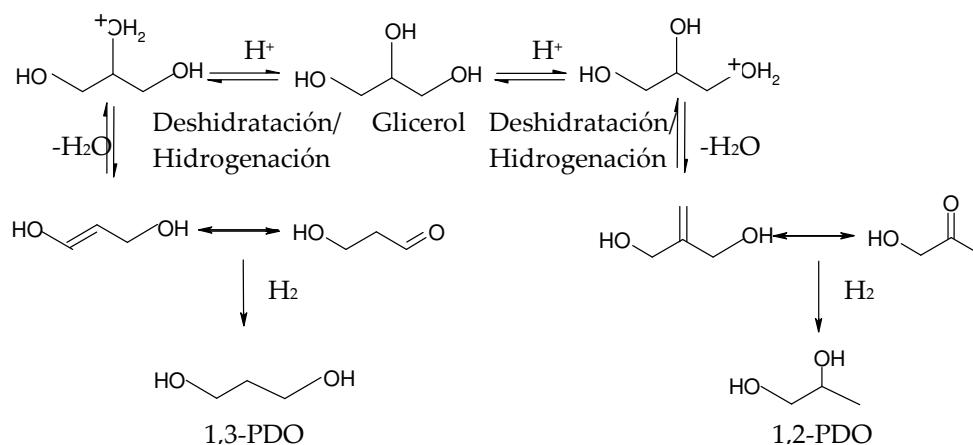
En la Tabla 1.5. se recogen algunos de los trabajos publicados en los que se lleva a cabo la reacción de hidrogenolisis de glicerol con un catalizador basado en un metal noble, adicionando un ácido al medio de reacción.

**Tabla 1.5.** Sistemas catalíticos basados en metales nobles combinados con un ácido empleados en la reacción de hidrogenolisis de glicerol.

Sistema catalítico	Glicerol/Agua/Catalizador (g)	H <sub>2</sub> (MPa)	T (K)	t (h)	X (%)	S <sub>productos</sub> (%)	Autor (Referencia)
{CpRu(CO) <sub>2</sub> } <sub>2</sub> (μ-H)] <sup>+</sup> OTf + H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	0,5 M glicerol/0,5 % mol Ru/4% mol ác.	5,2	523	24	100	1-PrOH (24) propano (76)	Schlaf [31]
Rh/C + H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	15/65/0,5 mmol Rh + 5 mmol ácido	8	453	168	21,0	1,2-PDO (70) 1,3-PDO (6)	Chaminand [38]
Ru/C + amberlita 15	4/16/0,15 + 0,3	8	453	10	12,9	1,2-PDO (55,4) 1,3-PDO (4,9) 1-PrOH (7,7) 2-PrOH (1,6) EG (6,8)	Kusunoki [69, 64]
Ru/C + amberlita 70	4/16/0,015 + 140 μmol H <sup>+</sup>	8	453	10	48,8	1,2-PDO (70,2) 1,3-PDO (1,3) 1-PrOH (7,1) 2-PrOH (1,0) EG (8,3)	Kusunoki [69, 64]
Ru/C + Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10/40/0,15 + 0,3	6	453	8	44,6	1,2-PDO (60,9) EG (29,1)	Balaraju [68]
Ru/C + TPA/ZrO <sub>2</sub>	10/40/0,15 + 0,3	6	453	8	44,0	1,2-PDO (64,3) EG (27,0)	Balaraju [68]
Ru + CsPW	1/5/0,2	0,5	453	10	21,0	1,2-PDO (96%)	Alhanash [62]
Rh + CsPW	1/5/0,2	0,5	453	10	6,5	1,2-PDO (65%) 1,3-PDO (7,1%)	Alhanash [62]

Ya en el trabajo de Schlaf *et al.* [31] con complejos homogéneos de rutenio (CpRu(CO)<sub>2</sub>}<sub>2</sub>(μ-H)]<sup>+</sup>OTf (Cp: η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> ; OTf: OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, 0,5 % mol Ru) se resaltaba la influencia de la presencia de ácidos tanto en la conversión de glicerol como en la relación entre 1,3-PDO/1,2-PDO formados. Así, al añadir un 4 % en mol de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> a una solución acuosa de glicerina a 453 K el producto principal formado era 1,2-PDO,

mientras que en ausencia de ácido principalmente se formaba 1-PrOH y propano. Chaminand *et al.* [38] encontraron que la adición de un ácido sólido como  $\text{H}_2\text{WO}_4$  aumentaba la conversión de glicerol, y junto a un catalizador de Rh/C se conseguía aumentar la selectividad a 1,3-PDO. Para explicar las diferencias observadas en la distribución de productos propusieron distintas rutas, atendiendo a la diferencia de la acidez del medio de reacción (Figura 1.10.). Así, sugieren que en medio ácido se favorece la reacción de deshidratación vía protonación de los grupos hidroxilos y pérdida de una molécula de agua. El intermedio formado posee un grupo cetona que puede ser reducido fácilmente bajo las condiciones de operación.



**Figura 1.10.** Esquema de la ruta de reacción propuesta por Chaminand en medio ácido.

Posteriormente, Kusunoki *et al.* [64, 69] presentaron diversos trabajos en los que se utilizaba junto al catalizador metálico ácidos sólidos, como resinas de intercambio iónico (amberlita) o zeolitas u óxido de zirconio sulfatado [63]. En el caso concreto de una reacción con catalizador de Ru/C y amberlita 15 a 8 MPa de presión de hidrógeno y 453 K, tras 10 horas de reacción obtuvieron una conversión de 12,9 % y una selectividad a 1,2-PDO del 55,4 % y de 4,9 % a 1,3-PDO, frente a una conversión de 3,5 % y selectividades a 1,2-PDO y 1,3-PDO de 26,4 % y 2,1 %, respectivamente, en ausencia de amberlita. Un trabajo más completo fue presentado por Balaraju *et al.* [68] en el que utilizaron un catalizador de Ru/C junto a diferentes sólidos ácidos como co-catalizadores. Emplearon ácidos sólidos como óxido de niobio, ácido 12-

wolframicofosfórico (TPA) soportado sobre óxido de zirconio, sales de cesio de TPA y sales de cesio de TPA soportadas sobre óxido de zirconio. Encontraron que la conversión de glicerol depende de la acidez total del catalizador y que existe una correlación lineal entre ambas. Tanto la selectividad a 1,2-PDO como la conversión de glicerol varían con la concentración de Ru/C y la cantidad de ácido, sugiriendo que existe cierta sinergia entre ambos. En una reacción llevada a cabo a una presión de hidrógeno de 6 MPa, 453 K y 8 horas de reacción se obtuvieron los mejores resultados con los co-catalizadores basados en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y TPA/ZrO<sub>2</sub> (44,6 % y 44 % de conversión y 60,9 % y 64,3 % de selectividad a 1,2-PDO, respectivamente) frente a una conversión del 25 % y una selectividad del 40,9 % en ausencia de co-catalizador ácido.

Aunque menos frecuente, también se encuentran en la literatura trabajos en los que se emplean aditivos ácidos en estado líquido. Un ejemplo es el trabajo de Alhanash *et al.* [62] en el que utilizan un catalizador Ru o Rh añadiendo una sal heteropoliácida dopada (Cs<sub>2,5</sub>H<sub>0,5</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>] = CsPW) en la reacción de hidrogenolisis de glicerol a 0,5 MPa de presión de hidrógeno, 453 K y 10 horas de reacción. La selectividad a 1,2-PDO fue del 96 % con el sistema basado en Ru y de 65 % con el de Rh, y la conversión de glicerol del 21 % y 6,5 %, respectivamente. Con el catalizador Rh(CsPW) además se detectó la presencia de 1,3-PDO (selectividad 7,1 %). También Atia *et al.* [77] utilizaron heteropoliácidos (ácido 12-fosfomolibdico (H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·xH<sub>2</sub>O), ácido 12-wolframicofosfórico (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·xH<sub>2</sub>O), ácido 12-wolframicosolítico (H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·xH<sub>2</sub>O) y fosfomolibdato amónico (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·xH<sub>2</sub>O)) soportados sobre óxido de silicio, óxido de aluminio o aluminosilicatos en la reacción en fase vapor de deshidratación de glicerol, a temperatura variable de 498–573 K, tiempo de contacto de 0,15 Kg·h·mol<sup>-1</sup>), siendo la acroleína el producto mayoritario formado.

En cuanto a la **adición de bases al medio de reacción**, en la Tabla 1.6. se recogen algunos de los trabajos más relevantes publicados sobre la reacción de hidrogenolisis de glicerol en presencia de compuestos básicos en el medio de reacción.



**Tabla 1.6.** Sistemas catalíticos combinados con una base empleados en la reacción de hidrogenolisis de glicerol.

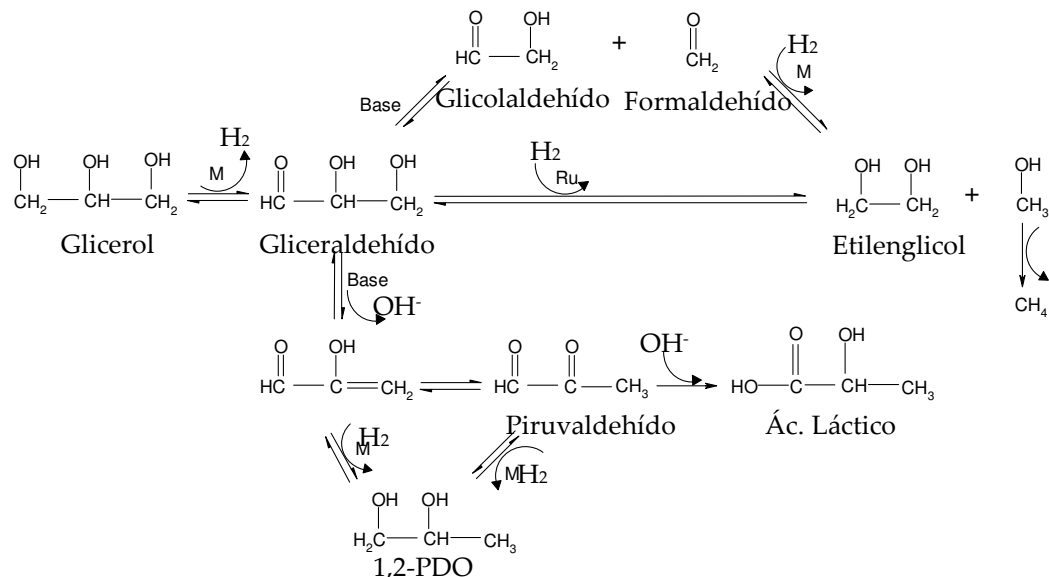
Sistema catalítico	Glicerol/Agua/Catalizador (g)	H <sub>2</sub> (MPa)	T (K)	t (h)	X (%)	S <sub>productos</sub> (%)	Autor (Referencia)
Rh/C(5 wt%) + NaOH	20 wt% glicerol + 0,2 M NaOH	5	353	48	11	1,2-PDO (96) AL (0,4)	Besson [71]
Ru/C (5 wt%) + CaO	1,5 M glicerol/1,5 mM Ru + 0,4 M CaO	10	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	Lahr [76]
Ru/C (5 wt%) + CaCO <sub>3</sub>	1,5 M glicerol/1,5 mM Ru + 0,4 M CaCO <sub>3</sub>	10	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	Lahr [76]
Ru/TiO <sub>2</sub> (5 wt%) + LiOH	1/4/0,102 + 0,024	3	443	12	89,6	1,2-PDO (86,8) EG (7,5)	Feng [74]
Ru/C (5 wt%) + CaO	1,5/150/0,1 + 0,084	4	473	5	50	1,2-PDO (46) EG (16) Lactato (32)	Maris [79]
Pt/C (3 wt%) + CaO	1,5/150/0,35 + 0,084	4	473	5	40	1,2-PDO (71) EG (9) Lactato (19)	Maris [79]
Cu/MgO (15 wt%) + NaOH	6/2/1 + 0,125	3	453	20	82	1,2-PDO (95,8)	Yuan [48]
Pt/C (2 wt%) + NaOH	4/16/0,5 + n.r.	3	493	20	7,3	1,2-PDO (81,9) 1,3-PDO (11,1) EG (3,4)	Yuan [83]
Cu-ZnO (Cu/Zn =1) + NaOH	15/50/7,5 mmol Cu + n.r.	4,2	473	12	33,9	1,2-PDO (77,5) EG (4,9)	Wang [49]

n.r.: datos no especificados.

Según Besson *et al.* [71], en la reacción de hidrogenolisis de glicerol con un catalizador de Rh/C, a 353 K, 5 MPa de presión de hidrógeno y 48 horas de tiempo de reacción, se favorece la selectividad a 1,2-PDO, pasando del 52 al 96 % con el aumento del pH inicial desde 5,5 a 12 (adición de NaOH); por el contrario, la selectividad a etilenglicol disminuye desde el 13 % a menos del 1 %. Además, se identifican trazas de acetol y ácido láctico entre los productos de reacción. Lahr [76] presentó un estudio cinético de la reacción de hidrogenolisis de glicerol con un catalizador de Ru/C. Los experimentos fueron llevados a cabo empleando una solución acuosa de glicerol a 10 MPa de presión de hidrógeno, manteniendo el pH constante mediante la adición de CaO 0,4 M (pH = 11,7) o CaCO<sub>3</sub> (pH = 8). En sus estudios se concluye, a diferencia de lo encontrado por otros autores, que la selectividad a 1,2-PDO no depende del pH del medio de reacción, mientras que la selectividad a etilenglicol disminuye drásticamente con el pH. Esto es debido a la mayor afinidad del etilenglicol para adsorberse sobre la

superficie del catalizador y sufrir ataques de los grupos hidroxilos presentes en el medio de reacción, cuya concentración es mayor a valores de pH elevados. En el trabajo presentado por Feng *et al.* [74], en el que estudiaron el efecto de la adición de distintas bases, tanto en estado sólido como líquido, utilizando catalizadores de Ru/TiO<sub>2</sub>, presentaron algunas conclusiones interesantes. Estos autores sugieren que los cationes metálicos que mayor influencia ejercen en la actividad siguen el orden Li > Na > K, lo cual puede ser debido al tamaño de dichos cationes. Otros autores deducen estas mismas conclusiones en la reacción de hidrogenación de cetonas, aunque aun no están claras las razones de este comportamiento [78]. Según las investigaciones de Feng *et al.* [74], mediante la adición de 1 mmol de LiOH al medio de reacción y con un catalizador de Ru/TiO<sub>2</sub> a 3 MPa de presión de hidrógeno y 443 K, tras 12 horas de reacción obtuvieron una conversión de 89,6 % y una selectividad a 1,2-PDO del 86,8 %, mientras que con la adición de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> la conversión fue de un 80,1 % y la selectividad de 82,3 %. Un trabajo muy completo y exhaustivo es presentado por Maris *et al.* [79], en el que estudian el distinto efecto de la adición de NaOH y CaO al medio de reacción con sistemas catalíticos basados en Ru soportado sobre carbón activo y de Pt sobre carbón activo en la reacción de hidrogenólisis de glicerol a 473 K y 4 MPa de presión de hidrógeno. Concluyen que el efecto promotor de la base es mucho más acusado en el sistema Pt/C que en el de Ru/C. Esto se debería a que cuando se trabaja con Ru la rotura del enlace C–C está catalizada por un metal, por el contrario, trabajando con Pt dicha ruptura está catalizada por una base. Por otro lado, encuentran que el efecto del CaO es mucho mayor que el de NaOH, ya que en ambos casos el pH se mantiene constante con el transcurso de la reacción, sugieren que el catión debe tener algún papel en la formación de complejos con los aldehídos (gliceraldehído), que mediante su isomerización catalizada por grupos hidroxilo [80-82] da lugar a la formación de ácidos (ácido láctico), aunque no encuentran evidencias claras a este respecto. Considerando todas estas puntualizaciones, Maris *et al.* [79] han sugerido un nuevo mecanismo para la reacción de hidrogenólisis de glicerol catalizada por sistemas de Ru o Pt a partir de sus resultados experimentales y las hipótesis de Montassier (Figura 1.7.). Según el

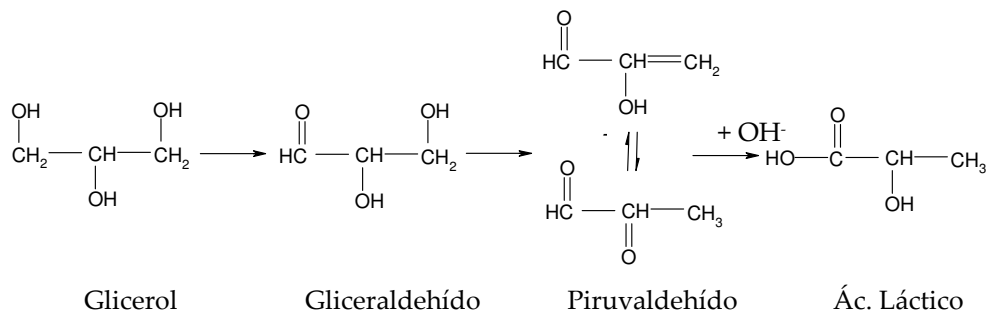
mecanismo mostrado en la Figura 1.11., la primera etapa es la reacción de deshidrogenación de glicerol a gliceraldehído sobre el catalizador metálico, como proponía Montassier [34]. Esta etapa está favorecida por la presencia de una base, siendo mayor el efecto promotor sobre los catalizadores de Pt que sobre los de Ru.



**Figura 1.11.** Esquema del mecanismo de la reacción de hidrogenólisis de glicerol propuesto por Maris [79].

Igualmente puede ocurrir la formación de etilenglicol, por dos posibles vías: el Ru tiene gran capacidad de ruptura del enlace C-C por lo que el gliceraldehído puede ser convertido directamente e hidrogenado a etilenglicol y metanol. Por el contrario, el Pt no presenta esa capacidad de ruptura del enlace C-C, por tanto, la formación de etilenglicol tiene lugar a través de una reacción retro-aldólica catalizada por una base. Según el esquema de la Figura 1.11. se forman glicolaldehído y formaldehído como intermedios, que después son hidrogenados sobre el metal para formar etilenglicol y metanol. A su vez, el metanol puede dar lugar a la formación de metano. Por otro lado, puede ocurrir la deshidratación del gliceraldehído hacia piruvaldehído, que en presencia de una base se degrada a ácido láctico, o el gliceraldehído puede ser hidrogenado y formar 1,2-PDO. Maris *et al.* descartan la formación de 1,2-PDO a través de la hidrogenación del ácido láctico. Por último, aunque no se incluye en el esquema de la Figura 1.11., es posible la formación de CO<sub>2</sub>, atribuido a reacciones de Cannizzaro

de los aldehídos intermedios (Figura 1.12.), como también se propone en los trabajos de Wang *et al.* [65].



**Figura 1.12.** Esquema de formación de ácido láctico vía reordenamiento de Cannizzaro.

Estos resultados son apoyados por Yuan *et al.* [48]. En su trabajo comparan la actividad catalítica de un catalizador Cu/MgO en presencia o no de NaOH en la reacción de hidrogenolisis de glicerol a 3 MPa de presión de hidrógeno, 453 K y 20 horas de reacción. En presencia de NaOH se produce un aumento de la conversión de glicerol desde 72 % al 82 %, mientras que la selectividad a 1,2-PDO prácticamente no varía (97,6 % frente a 95,8 %). En otro trabajo posterior presentan la misma comparativa pero en este caso con un catalizador de Pt/C, 3 MPa de presión de hidrógeno, 493 K y 20 horas de reacción. La conversión pasó de 1,8 % a 7,3 % al añadir el NaOH, y la selectividad prácticamente se duplicó (43,6 % frente a 81,9 %) [83].

Wang *et al.* [49] muestran su desacuerdo respecto a la influencia del pH en el mecanismo de reacción y proponen que las diferencias encontradas en el comportamiento catalítico en función del pH se deben a modificaciones estructurales inducidas por este parámetro en el catalizador. Esta conclusión la deducen en base a los resultados obtenidos con un catalizador basado en Cu-ZnO en la reacción de hidrogenolisis de glicerol a una presión de hidrógeno de 4,2 MPa, 473 K y 12 horas de reacción, ajustando el pH inicial mediante la adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o NaOH. Con el aumento del pH de 2 a 7, la conversión de glicerol pasó de 10,4 % a 21,1 %, incrementándose fuertemente, hasta 33,9 %, al aumentar el pH hasta 12. No se registraron cambios significativos en la selectividad a 1,2-PDO al variar el pH de 2 a 7

(27,9 % frente a 29,4 %, respectivamente), sin embargo, al aumentar el pH hasta 12 la selectividad pasó a ser del 77,5 %. En cuanto a la selectividad a etilenglicol, aumentó ligeramente al aumentar el pH (1,4 % a 4,9% a pH = 2 y 12, respectivamente). En todos los casos, encontraron que el pH al final de la reacción era de 6,5, independientemente de su valor inicial y que este valor se alcanzaba rápidamente al inicio de la reacción. Con esta observación sugieren que los efectos del valor del pH inicial en la conversión de glicerol y en la selectividad a 1,2-PDO no se deben a que se esté favoreciendo la reacción de deshidratación de glicerol a gliceraldehído, sino a su influencia en la estructura del catalizador. Calcularon los tamaños de las partículas cristalinas de ZnO y Cu después de reacción observando que a valores elevados de pH los tamaños de los cristales de ZnO eran más pequeños (41,1 nm a pH = 2 frente a 13,3 nm a pH = 12). Por el contrario, los cristales de Cu no variaron significativamente (33,5 nm a pH = 2 frente a 32,9 nm a pH = 12), disminuyendo a 26,3 nm a pH = 12. Según los autores, existe una clara correlación entre el menor tamaño de las partículas cristalinas de ZnO y Cu y los mayores valores de conversión y selectividad encontrados, respectivamente.

A la vista de todos los resultados descritos en bibliografía queda patente que la adición de bases tiene una influencia notable en la actividad catalítica. Si bien existe cierta controversia sobre si se debe a un efecto sobre la estructura del catalizador o por el contrario se debe a que el mecanismo de reacción seguido, en este caso, es el descrito por Maris *et al.* [79] de forma que la presencia de una base favorece la primera etapa de la reacción, es decir, la deshidrogenación del glicerol a gliceraldehído. En este manuscrito se abordará esta cuestión con más detalle.

### 1.2.3. Estabilidad de los catalizadores en el sistema de reacción

#### 1.2.3.1. Desactivación de catalizadores en sistemas en fase líquida: peculiaridades

Es conocido que los catalizadores metálicos empleados en reacciones orgánicas en fase líquida pueden sufrir una fuerte desactivación, ya sea por (i) oxidación superficial, (ii) sinterización de las partículas, (iii) formación de depósitos carbonosos o especies poliméricas sobre la superficie del catalizador, (iv) lixiviación de los metales constituyentes al medio de reacción o (v) envenenamiento, entre otras causas [45, 84, 85]. En general, en la reacción de hidrogenolisis no se ha prestado demasiada atención a los estudios de la desactivación de los catalizadores puesto que implican estudios de la reutilización del catalizador durante varios ciclos consecutivos de reacción, lo que puede suponer un alto riesgo de someter al catalizador a una desactivación adicional como consecuencia de su exposición al aire o bien pérdida accidental de parte de catalizador, de forma que los resultados obtenidos no siempre son reproducibles. A pesar de esto, ciertos autores han presentado sus estudios sobre la estabilidad de los sistemas catalíticos en la reacción de hidrogenolisis, como se verá en el apartado 1.2.3.2. Entre las causas más comunes de desactivación que han sido identificadas se encuentran las que se citan a continuación.

#### (i) Oxidación superficial de las partículas metálicas.

La desactivación de un catalizador metálico como consecuencia de la oxidación superficial depende principalmente de su composición, estructura y propiedades texturales. Así, los metales con elevado potencial de reducción, como Pt o Pd, son menos propensos a sufrir este tipo de desactivación. Los catalizadores constituidos por pequeñas partículas metálicas ( $< 2$  nm) con una elevada dispersión superficial se desactivan fácilmente puesto que presentan mayor afinidad por el oxígeno. En la reacción de hidrogenolisis, en general se emplean catalizadores reducidos previamente. Cuando el tratamiento de reducción se realiza “*ex – situ*” es necesario proteger al catalizador reducido del contacto con el aire porque, como se ha mencionado, se puede re-oxidar fácilmente. Pero además, la oxidación no sólo puede

ser causada por la exposición al aire del catalizador, es importante tener en cuenta el potencial de reducción del disolvente. En general, esta reacción tiene lugar en presencia de agua, ya sea porque se emplea como disolvente o porque se forma durante el transcurso de la reacción. El agua tiene un alto poder oxidante por lo que en función de la reducibilidad de los metales podrán ser más o menos atacables.

(ii) Sinterización de las partículas.

La sinterización de las partículas está causada por el crecimiento o aglomeración de las partículas. Se trata de una causa irreversible de desactivación y se traduce en una disminución de centros activos, que se detecta como una disminución de la superficie específica del catalizador. Alguno de los factores que puede contribuir a facilitar la sinterización de las partículas es la presencia de agua en el medio de reacción. También hay que tener en cuenta que generalmente, los catalizadores son empleados en reacción tras ser sometidos a un tratamiento térmico de activación. Las temperaturas a las que hay que tratar los catalizadores pueden provocar la sinterización de las partículas, ya que hay algunos catalizadores másicos que pueden sinterizar fácilmente incluso a temperaturas inferiores a 373 K.

(iii) Ensuciamiento de la superficie del catalizador.

En este apartado se han englobado diversos factores a tener en cuenta. Por ejemplo, se puede producir la desactivación del catalizador como consecuencia de un bloqueo parcial de los centros activos debido a productos adsorbidos sobre la superficie (disolvente, productos y subproductos de reacción). También, pueden tener lugar reacciones secundarias en las que se formen productos poliméricos de alto peso molecular que se depositen sobre la superficie del catalizador. Tanto los productos adsorbidos como la formación de depósitos sobre la superficie del catalizador impiden el acceso del reactivo a los centros activos y la desorción de los productos generados. La regeneración no se puede conseguir sometiendo al catalizador a una oxidación a elevada temperatura porque conllevaría la sinterización de las partículas metálicas, por

el contrario, es necesario realizar un proceso de lavado con disolventes de distinta polaridad (disolventes polares o apolares para eliminar productos polares o apolares, respectivamente).

(iv) Lixiviación de la fase activa al medio de reacción.

La lixiviación del catalizador al medio de reacción es el principal causante de la desactivación en reacciones en fase líquida. Este fenómeno depende del medio de reacción (pH, potencial de oxidación, propiedades quelantes de las moléculas) y de las propiedades intrínsecas tanto del *bulk* como de la superficie del catalizador. En general, se ha encontrado que los catalizadores basados en Ni o en Cu tienen mayor facilidad para disolverse en el medio de reacción, siendo el Ru y el Pt los más resistentes, incluso en medios ácidos y oxidantes. En cuanto a los óxidos, las alúminas de transición no suelen emplearse en reacciones orgánicas porque se disuelven en medio ácido y quelante. Según los diagramas de Pourbaix [86],  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  son los óxidos más resistentes a la lixiviación. El carbón activo presenta alta resistencia en los medios ácidos y quelantes, su bajo coste y alta superficie específica, son razones por lo que son los soportes mayormente empleados en reacciones orgánicas.

### 1.2.3.2. Estudios de desactivación en la reacción de hidrogenolisis de glicerol

A pesar de que todas estas posibles causas de desactivación pueden afectar en gran medida a los catalizadores empleados en la reacción de hidrogenolisis de glicerol, no son muchos los trabajos en los que se dedica especial atención a este respecto y en ciertas ocasiones no se trata de estudios muy rigurosos. En el trabajo publicado por Balaraju *et al.* [51] concluyeron que el sistema Cu/ZnO resulta estable en la reacción de hidrogenolisis de glicerol puesto que la estructura cristalina observada mediante difracción de rayos X del catalizador antes y después de reacción no experimentó cambios, sin embargo no son tenidas en cuenta otras posibles causas que pueden provocar la desactivación del catalizador, como el ensuciamiento de su superficie por formación de depósitos carbonosos o la lixiviación de los metales. Yuan *et al.* [83]



estudiaron la estabilidad de un catalizador de Pt soportado sobre hidrotalcita mediante su reutilización en cinco ciclos consecutivos de reacción. Entre cada ciclo, se recuperó el catalizador mediante filtración y no fue sometido a ningún tratamiento de activación térmica o lavado. Encontraron que aunque la selectividad prácticamente no varió en los sucesivos ciclos, la conversión experimentó un descenso progresivo. Sin embargo, en este trabajo no se presenta un estudio sobre la caracterización del catalizador usado, necesario para determinar las posibles causas de desactivación. También Meher *et al.* [53] observaron la desactivación de hidrotalcitas de CuZnAl tras un ciclo de reacción (selectividad a 1,2-PDO prácticamente constante, en torno al 93 %, pero la conversión pasó del 48 % al 25,6 %), a pesar de haber sometido al catalizador usado a un tratamiento de regeneración previo consistente en lavar con un disolvente polar como etanol, dejar secar y volver a calcinar. Este descenso lo atribuyeron al bloqueo que sufren los poros del catalizador ya que no observan la lixiviación de Cu, Zn ni Al al medio de reacción.

Pocos autores presentan trabajos más detallados y amplios sobre la reutilización del catalizador tras varios ciclos de reacción, aportando además la información obtenida sobre la estructura inicial y final del catalizador mediante distintas técnicas. En este sentido cabe destacar la publicación de Bienholz *et al.* [60] en la que se lleva a cabo la reutilización del catalizador usado tras dos ciclos de reacción. Encontraron que aunque la selectividad a 1,2-PDO se mantenía constante, la conversión caía desde un 46 % al 10 %. Para determinar las causas de desactivación, realizaron una comparativa de la caracterización del catalizador antes de reacción frente a la del catalizador usado después del primer ciclo de reacción. Antes de reacción el catalizador presentaba CuO y ZnO, mientras que después de reacción todo el CuO se había reducido a Cu. Además, los tamaños de los cristales de CuO y ZnO antes de reacción eran de 10 nm y 15 nm, respectivamente, siendo de 40 nm después de reacción. Como consecuencia, se produjo una disminución de la dispersión de cobre metálico, pasando de  $30,1 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  a  $5,3 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , según las medidas de quimisorción de óxido nitroso. Además, se observó un cambio en la morfología de las partículas

pasando de esféricas a una especie de fibra alargada. Establecieron que el causante de la desactivación era el agua, procedente de la disolución acuosa de glicerol o formada durante la propia reacción, ya que en una reacción llevada a cabo con el mismo catalizador pero empleando 1,2-butanodiol como disolvente no se observaron los cambios morfológicos y estructurales comentados.

Como se ha comentado, los escasos estudios presentados que hacen referencia a la desactivación del catalizador no son muy exhaustivos. No se ha realizado un gran esfuerzo respecto al estudio de la reutilización de estos materiales, así como en lo referente a la caracterización de los catalizadores usados después de reacción para determinar las posibles causas de desactivación, y en ningún caso se ha presentado un estudio detallado sobre los posibles procesos de regeneración que pueden aplicarse al catalizador usado para recuperar su comportamiento catalítico inicial.

En general, prácticamente la totalidad de los estudios que se han comentado se limitan a describir el comportamiento catalítico de los diferentes catalizadores y el efecto de los distintos parámetros de reacción, sin embargo, aún existe cierta controversia en cuanto a la influencia de algunas propiedades físico-químicas en la actividad catalítica y el efecto que ejerce el método de preparación sobre ambas. Tampoco se ha indagado en el estudio de la estabilidad del catalizador ni en determinar las causas de desactivación cuando ésta ocurra. Queda claro que se presentan numerosos retos para adquirir un mejor conocimiento sobre la reacción de hidrogenolisis de glicerol. En esta Tesis Doctoral se van a abordar aquellos puntos que se han considerado más importantes, como son encontrar un catalizador sólido que sea activo y selectivo bajo condiciones de operación moderadas; realizar un exhaustivo estudio sobre su estabilidad, y en caso de observar su desactivación, identificar las posibles causas, y si éstas son reversibles estudiar la regeneración del catalizador usado para conseguir que recupere su comportamiento catalítico inicial.

### 1.3.BIBLIOGRAFÍA

- [1] A.E. Martin, F.H. Murphy, in: J. Kroschwitz, Howe-Grant M. (Ed.), 4th ed., Wiley-Interscience, New York, 1994, p. 715.
- [2] C.H. Zhou, J.N. Beltramini, Y.X. Fan, G.Q. Lu, *Chemical Society Reviews* 37 (2008) 527-549.
- [3] [www.Oleoline.com](http://www.Oleoline.com), Glycerine Market Report (2006).
- [4] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition, 87 th ed., David R. Lide, 2006.
- [5] G. Leffingwell, M. Lesser, 11th ed., Merck Index, 1945.
- [6] Glycerol refining costs for industry, *Proctor & Gamble* (July 17, 2003).
- [7] T. Werpy, G. Petersen, A. Aden, J. Bozell, J. Holladay, J. White, A. Manheim, D. Eliot, L. Lasure, S. Jones, Top Value Added Chemicals From Biomass. Volume 1 - Results of Screening for Potential Candidates From Sugars and Synthesis Gas (Aug. 2004).
- [8] A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, *Green Chemistry* 10 (2008) 13-30.
- [9] A. Brandner, K. Lehnert, A. Bienholz, M. Lucas, P. Claus, *Topics in Catalysis* 52 (2009) 278-287.
- [10] G. Centi, R.A. van Santen, C. Gabriele, A.v.S. Rutger, *Catalysis for Renewables: From Feedstock to Energy Production*, Wiley, 2007.
- [11] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chemical Reviews* 107 (2007) 2411-2502.
- [12] G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chemical Reviews* 106 (2006) 4044-4098.
- [13] M. Pagliaro, M. Rossi, J.H. Clark, G.A. Kraus, *The future of glycerol. New usages for a versatile raw material*, RCS Publishing, 2008.
- [14] <http://www.sriconsulting.com>.
- [15] D. Arntz, H. Th, A. Müller, N. Wiegand, *Chemie Ingenieur Technik* 63 (1991) 733-735.
- [16] K.T. Lam, J.P. Powell, P.R. Wieder, WO Patent 97 16250 (1997).
- [17] Chemical profile – Propylene Glycol, *Chemical Market Reporter* (October 25, 2005).
- [18] C.J. Sullivan, in: W. Wiley-VCH (Ed.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7 th ed., 2005.
- [19] R. Ciriminna, G. Palmisano, C.D. Pina, M. Rossi, M. Pagliaro, *Tetrahedron Letters* 47 (2006) 6993-6995.
- [20] D.C. Cameron, N.E. Altaras, M.L. Hoffman, A.J. Shaw, *Biotechnology Progress* 14 (1998) 116-125.
- [21] R. Lin, H. Liu, J. Hao, K. Cheng, D. Liu, *Biotechnology Letters* 27 (2005) 1755-1759.
- [22] H. Schütz, F. Radler, *Systematic and Applied Microbiology* 5 (1984) 169-178.
- [23] K. Yamada-Onodera, N. Kawahara, Y. Tani, H. Yamamoto, *Engineering in Life Sciences* 4 (2004) 413-417.
- [24] [http://www.ashland.com/press\\_room/news\\_detail.asp?s=1524](http://www.ashland.com/press_room/news_detail.asp?s=1524).

- [25] [http://www.cargill.com/news/news\\_releases/070508\\_ashlandjv.htm](http://www.cargill.com/news/news_releases/070508_ashlandjv.htm), 2007.
- [26] <http://www.chemietechnik.en/news/2cfbab18ac2.html>.
- [27] N.E. Altaras, D.C. Cameron, *Applied and Environmental Microbiology* 65 (1990) 1180-1185.
- [28] N.E. Altaras, M.R. Etzel, D.C. Cameron, *Biotechnology Progress* 17 (2001) 52-56.
- [29] M. Che Tessie, US4642394 (1987).
- [30] E. Drent, W.W. Jager, US6080898 (2000).
- [31] M. Schlaf, P. Ghosh, P.J. Fagan, E. Hauptman, R.M. Bullock, *Angewandte Chemie International Edition* 40 (2001) 3887-3890.
- [32] S.P. Crabtree, R.C. Lawrence, M.W. Tuck, D.V. Tyers, *Hydrocarbon Process* 85 (2006) 87-92.
- [33] J.A. Monick, *Alcohols, their chemistry, properties and manufacture*, Reinhold Book Corporation, 1968, p. 315.
- [34] C. Montassier, J.C. Menezo, L.C. Hoang, C. Renaud, J. Barbier, *Journal of Molecular Catalysis* 70 (1991) 99-110.
- [35] M.A. Dasari, P.P. Kiatsimkul, W.R. Sutterlin, G.J. Suppes, *Applied Catalysis A: General*, 2005, 225-231.
- [36] I. Furikado, T. Miyazawa, S. Koso, A. Shimao, K. Kunimori, K. Tomishige, *Green Chemistry* 9 (2007) 582-588.
- [37] International Patent 03/035 582 A1 (2003).
- [38] J. Chaminand, L. Djakovitch, P. Gallezot, P. Marion, C. Pinel, C. Rosier, *Green Chemistry* 6 (2004) 359-361.
- [39] W. Yu, J. Zhao, H. Ma, H. Miao, Q. Song, J. Xu, *Applied Catalysis A: General* 383 73-78.
- [40] A. Perosa, P. Tundo, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44 (2005) 8535-8537.
- [41] T.A. Werpy, J.G. Frye, A.H. Zacher, D.J. Miller, US Patent 6479713 (2003).
- [42] T.A. Werpy, J.G.J. Frye, A.H. Zacher, D.J. Miller, WO Patent 2003035582 (2002).
- [43] A. Bienholz, H. Hofmann, P. Claus, *Applied Catalysis A: General* In Press, Corrected Proof.
- [44] Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, X. Zhang, C. Xia, *Chemistry of materials* 20 (2008) 5090-5099.
- [45] C. Montassier, J.M. Dumas, P. Granger, J. Barbier, *Applied Catalysis A: General* 121 (1995) 231-244.
- [46] S. Sato, M. Akiyama, K. Inui, M. Yokota, *Chemistry letters* 38 (2009) 560-561.
- [47] R.B. Mane, A.M. Hengne, A.A. Ghalwadkar, S. Vijayanand, P.H. Mohite, H.S. Potdar, C.V. Rode, *Catalysis Letters* (2010) 1-7.
- [48] Z. Yuan, J. Wang, L. Wang, W. Xie, P. Chen, Z. Hou, X. Zheng, *Bioresource Technology* 101 (2010) 7088-7092.
- [49] S. Wang, *Catalysis Letters* 117 (2007) 62-67.

- 
- [50] S. Wang, Y. Zhang, H. Liu, *Chemistry - An Asian Journal* 5 (2010) 1100-1111.
- [51] M. Balaraju, V. Rekha, P.S. Sai Prasad, N. Lingaiah, *Catalysis Letters* 126 (2008) 119-124.
- [52] L. Huang, Y.L. Zhu, H.Y. Zheng, Y.W. Li, Z.Y. Zeng, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 83 (2008) 1670-1675.
- [53] L.C. Meher, R. Gopinath, S.N. Naik, A.K. Dalai, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 1840-1846.
- [54] S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara, K. Inui, M. Yokota, *Applied Catalysis A: General* 347 (2008) 186-191.
- [55] C. Montassier, D. Giraud, J. Barbier, in: A. Elsevier Science Publishers (Ed.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Polyol Conversion by Liquid Phase Heterogeneous Catalysis Over Metals, Elsevier, 1988, pp. 165-170.
- [56] C. Montassier, D. Giraud, J. Barbier, J.P. Boitiaux, *Bulletin de la Societe Chimique de France* 2 (1989) 148.
- [57] T. Fleckensstein, G. Göbel, J. Chaminand, DE patent 4302464 A1 (2005).
- [58] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, H. Fukuda, T. Sekine, E. Tsukuda, *Catalysis Communications* 6 (2008) 607-610.
- [59] Z. Zhou, X. Li, T. Zeng, W. Hong, Z. Cheng, W. Yuan, *Chinese Journal of Chemical Engineering* 18 (2010) 384-390.
- [60] A. Bienholz, F. Schwab, P. Claus, *Green Chemistry* 12 (2010) 290-295.
- [61] D.K. Sohounloue, C. Montassier, J. Barbier, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* 22 (1983) 391-397.
- [62] A. Alhanash, E. Kozhevnikova, I. Kozhevnikov, *Catalysis Letters* 120 (2008) 307-311.
- [63] T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, K. Tomishige, *Applied Catalysis A: General* 318 (2007) 244-251.
- [64] T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige, *Journal of Catalysis* 240 (2006) 213-221.
- [65] K.Y. Wang, M.C. Hawley, S.J. DeAthos, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003) 2913-2923.
- [66] P.A. Levene, A. Walti, *Organic Syntheses Coll.* 2 (1943) 545-546.
- [67] I. Gandarias, P.L. Arias, J. Requies, M.B. Güemez, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis B: Environmental* 97 248-256.
- [68] M. Balaraju, V. Rekha, P.S.S. Prasad, B.L.A. Devi, R.B.N. Prasad, N. Lingaiah, *Applied Catalysis A: General* 354 (2009) 82-87.
- [69] Y. Kusunoki, T. Miyazawa, K. Kunimori, K. Tomishige, *Catalysis Communications* 6 (2005) 645-649.
- [70] L. Schuster, E. Manfred, US5616817 (1997).
- [71] M. Besson, L. Djakovitch, P. Gallezot, C. Pinel, A. Salameh, M. Vospernik, 2008.

- [72] B. Casale, A.M. Gomez, US5276181 (1994).
- [73] S.P. Chopade, D.J. Miller, J.E. Jackson, T.A. Werpy, J.G. Frye, A.H. Zacher, US6291725B1 (2001).
- [74] J. Feng, *Chemistry letters* 36 (2007) 1274-1275.
- [75] A.K. Kinage, P.P. Upare, P. Kasinathan, Y.K. Hwang, J.S. Chang, *Catalysis Communications* 11 620-623.
- [76] D.G. Lahr, B.H. Shanks, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003) 5467-5472.
- [77] H. Atia, U. Armbruster, A. Martin, *Journal of Catalysis* 258 (2008) 71-82.
- [78] P. Västilä, A.B. Zaitsev, J. Wettergren, T. Privalov, H. Adolfsson, WILEY-VCH Verlag, 2006, 3218-3225.
- [79] E.P. Maris, R.J. Davis, *Journal of Catalysis* 249 (2007) 328-337.
- [80] G. Machell, G.N. Richards, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. The Royal Society of Chemistry. (1960).
- [81] P.A. Shaffer, T.E. Friedemann, *Journal of Biological Chemistry* 86 (1930) 345-374.
- [82] J.C. Sowden, E.K. Pohlen, *Journal of the American Chemical Society* 80 (1958) 242-244.
- [83] Z. Yuan, P. Wu, J. Gao, X. Lu, Z. Hou, X. Zheng, *Catalysis Letters* 130 (2009) 261-265.
- [84] M. Besson, P. Gallezot, *Catalysis Today* 81 (2003) 547-559.
- [85] M.V. Twigg, M.S. Spencer, *Applied Catalysis A: General* 212 (2001) 161-174.
- [86] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, 2nd ed., National Association of Corrosion Engineers, Houston, 1974.

**CAPÍTULO 2.**  
**OBJETIVOS Y METODOLOGÍA.**





El presente trabajo tiene como **objetivo principal** identificar y desarrollar **catalizadores sólidos activos, selectivos y estables en la hidrogenolisis de glicerol para obtener 1,2-propanodiol de manera eficiente y competitiva**. Esto último supone obtener 1,2-propanodiol en condiciones de operación lo más suaves posible y que el catalizador sea susceptible de reutilizarse de modo simple.

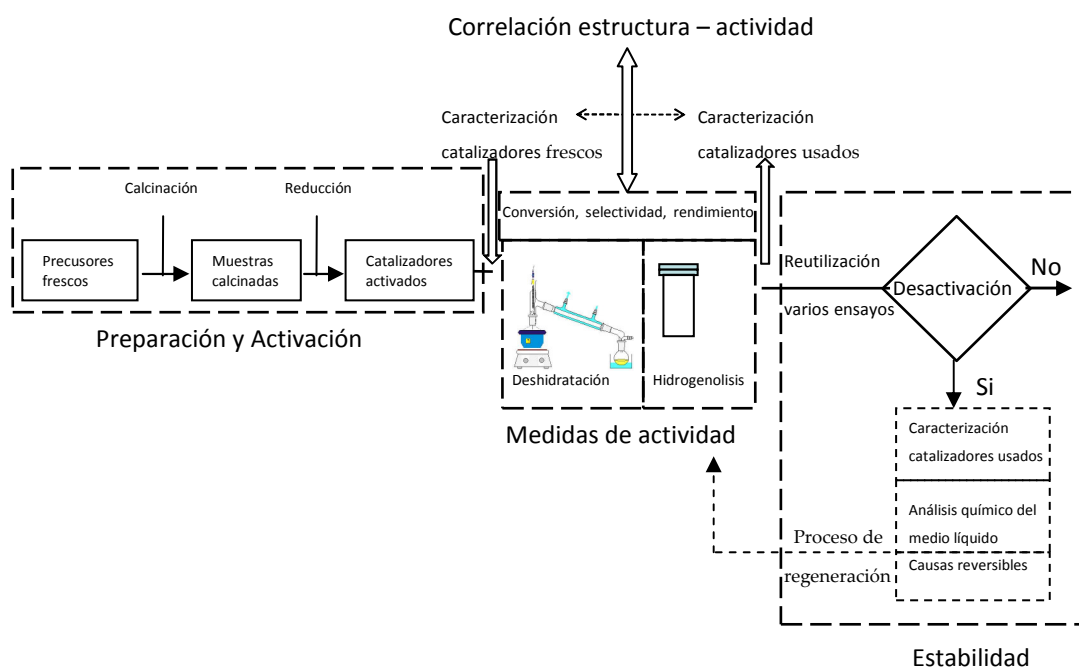
El éxito de este trabajo no es sólo de **gran interés académico** sino que es muy atractivo desde el punto de vista **medioambiental e industrial o económico**. En cuanto al **interés académico** hay que considerar que el conocimiento alcanzado en esta reacción puede ser muy útil en la hidrogenolisis de otros polialcoholes de origen renovable procedentes de la conversión de biomasa. En relación con las **consideraciones medioambientales** se ha de tener presente que la mayor parte de la producción actual de 1,2-propanodiol se basa en materias primas de origen fósil, de manera que la propuesta renovable que aquí se plantea puede desplazar parcial o totalmente el proceso convencional. Por otro lado, el considerable aumento de la oferta de glicerol causado por la creciente producción de biodiésel, está provocando que los mercados actuales no puedan adsorber esos volúmenes de glicerol. Consecuentemente, y desde un punto de vista **económico o industrial**, la transformación del glicerol en compuestos químicos derivados con mayor valor añadido, de alta demanda y precios estables resulta una alternativa de enorme interés.

La **reacción de hidrogenolisis de glicerol**, con la que se contribuye a la valorización del glicerol a la vez que se obtiene un producto de elevado consumo y de gran interés a partir de una fuente renovable, contribuiría a reducir los costes de producción de biodiésel, haciéndolo más competitivo frente a combustibles de origen fósil.

Para lograr el objetivo principal de esta Tesis, se deben conseguir los siguientes **objetivos parciales**:

1. Desarrollar **catalizadores sólidos** baratos **que presenten una elevada conversión de glicerol y alta selectividad a 1,2-propanodiol en la reacción de hidrogenolisis**, bajo condiciones de operación lo más suaves posible.
2. Conseguir que los catalizadores sólidos activos desarrollados previamente sean **estables bajo las condiciones de operación** (reacción en medio líquido, pH, temperatura) y **de fácil reutilización**, ya sea porque no se desactivan o porque son reactivados de manera simple tras su uso en reacción.

La **metodología** seguida para alcanzar estos objetivos propuestos se presenta en el esquema de la Figura 2.1.



**Figura 2.1.** Esquema de la metodología utilizada para alcanzar los objetivos propuestos en este trabajo.

En general, y de acuerdo con la Figura 2.1, se puede agrupar la operatividad para los diferentes sistemas catalíticos estudiados en este manuscrito en tres bloques de trabajo: (i) **preparación y activación de catalizadores**, los cuales se caracterizan adecuadamente por diferentes técnicas fisicoquímicas; (ii) estudio del **comportamiento catalítico** (conversión, selectividad y rendimiento) de los catalizadores preparados y activados en el punto anterior, donde el efecto de las condiciones de reacción puede ser estudiado y optimizado para su selección apropiada; y (iii) estudio de la **estabilidad del catalizador**, aspecto que no ha sido tenido muy en cuenta por otros autores, como se mencionó anteriormente en capítulo 1 de esta memoria. Para ello se realizarán varios ensayos consecutivos con el catalizador que mejor comportamiento catalítico haya presentado. Si no se observa desactivación se puede decir que, en principio, el catalizador es estable (siempre que no exista lixiviación de las especies activas y, por tanto, contribución homogénea). Si por el contrario **se observa desactivación es necesario proceder con la caracterización de las muestras usadas** y comparar dicha información con la caracterización de los catalizadores frescos, de forma que se puedan identificar las posibles causas de desactivación. Está claro que en sistemas en fase líquida la lixiviación de las especies activas puede ser factible por lo que se hace necesario realizar el **análisis químico del medio al final de la reacción**, para comprobar que los componentes del catalizador sólido no se han lixiviado. Una vez identificadas las **causas de desactivación, si éstas son reversibles se procede con la regeneración del catalizador** y con su ensayo de nuevo en reacción para evaluar el grado de regeneración alcanzado.

Sin embargo, la Figura 2.1 muestra un planteamiento general y no toda esta metodología se ha aplicado a las tres series de catalizadores Cu-ZnO, Cu-ZrO<sub>2</sub> y Cu-CeO<sub>2</sub> preparados. Se han considerado algunas **peculiaridades en la metodología general**, requeridas por los diferentes sistemas catalíticos, como son: (i) el estudio de la **reacción de deshidratación de glicerol a acetol**, etapa limitante en la reacción de hidrogenólisis de glicerol, a temperatura moderada (483 K) y presión reducida (90 kPa) mediante destilación reactiva con los catalizadores de la serie **Cu-ZnO**; (ii) aplicación

de diferentes **procedimientos térmicos de regeneración realizados al catalizador desactivado 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>**; y (iii) la **adición de bases al medio de reacción**, modificando el pH del mismo, para estudiar cómo afecta a las propiedades catalíticas y a la estabilidad del catalizador **6,0Cu-CeO<sub>2</sub>**.

## **CAPÍTULO 3. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES**



---

3.1. Reactivos comerciales de partida.....	61
3.2. Actividad catalítica.....	63
3.2.1. Reacción de deshidratación de glicerol para obtener acetol. Equipo y condiciones experimentales.....	63
3.2.2. Reacción de hidrogenolisis de glicerol para obtener 1,2-PDO. Descripción del equipo de reacción y procedimiento experimental .....	65
3.2.3. Análisis de los productos de reacción por cromatografía de gases y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) .....	67
3.2.4. Análisis del contenido en agua mediante valoración Karl Fischer.....	68
3.3. Técnicas de caracterización .....	70
3.3.1. Análisis químico elemental .....	72
3.3.1.1. Análisis del contenido de C, H, N .....	72
3.3.1.2. Análisis químico por Fluorescencia de Rayos-X por Reflexión Total (TXRF).....	73
3.3.1.3. Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS).....	74
3.3.2. Caracterización estructural.....	76
3.3.2.1. Difracción de Rayos X (XRD) .....	76
3.3.2.2. Análisis de Gases desprendidos por Espectrometría de Masas (EGA-MS).....	78
3.3.2.3. Reducción a Temperatura Programada con hidrógeno (TPR-H <sub>2</sub> ) seguida por espectrometría de masas (MS) .....	80
3.3.3. Caracterización textural y morfológica .....	82
3.3.3.1. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> a 77 K.....	82
3.3.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersa (EDXS).....	84
3.3.4. Caracterización superficial .....	85

3.3.4.1. Área superficial de cobre metálico mediante quimisorción de óxido nitroso .....	85
3.3.4.2. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Espectroscopia Auger (AES) .....	87
3.3.4.3. Desorción a Temperatura Programada de amoniaco (TPD - NH <sub>3</sub> ) .....	91
3.4. Bibliografía .....	93



El presente capítulo se estructura en tres apartados: (i) una relación de los **reactivos comerciales** de partida que se han empleado en esta memoria. Se ha considerado no incluir en este capítulo la descriptiva de los catalizadores y el método empleado para su preparación, ya que parece más idónea su inclusión en los subcapítulos específicos para que sea más fácil su seguimiento; (ii) descripción detallada de los **equipos de reacción** diseñados, montados, puestos a punto y utilizados, durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral. A continuación se ha descrito el **procedimiento y las condiciones de reacción** seguidas para estudiar el comportamiento catalítico, así como el análisis de los productos de reacción en la deshidratación de glicerol para obtener acetol y en la hidrogenólisis de glicerol para obtener 1,2-PDO. Finalmente, (iii) enumeración de las **técnicas de caracterización** utilizadas, mencionando el propósito de su empleo así como un breve comentario sobre su fundamento teórico, cuando se considere oportuno, dando una descripción detallada del procedimiento y de las condiciones experimentales seguidas para obtener los resultados. Se ha considerado oportuno, desde un punto de vista didáctico, agruparlas en función de la información que proporcionan al estudio realizado.

En resumen, el objetivo perseguido en este capítulo no es otro que dar los detalles necesarios y suficientes para que, con los medios adecuados, se puedan reproducir los datos de la presente memoria en cualquier otro laboratorio.

### 3.1. REACTIVOS COMERCIALES DE PARTIDA

En este subapartado se realiza la presentación de los reactivos de partida (sólidos, líquidos y gaseosos).

En cuanto a los **reactivos sólidos** adquiridos de casas comerciales, se indica la misma y su grado de pureza:

- HiFuel™ R120 (Alfa Aesar,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  18,7 %,  $\text{CuO}$  50,2 %,  $\text{ZnO}$  30,8 %).
- G 22 (Sud Chemie, cromita de cobre,  $\text{CuO}$  20 - < 25 %).

## EXPERIMENTAL

---

- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Fluka, 98 – 100 %).
- $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fluka  $\geq 99$  %).
- $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich, 99,9 %).
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, 99,5 %).
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Fluka,  $\geq 99$  %).
- $\text{NaOH}$  (Panreac,  $> 98$  %).
- $\text{KOH}$  (Panreac, 90 %).
- $\text{CaO}$  (Sigma Aldrich, 99,9 % metal basis).
- $\text{MgO}$  (nanopowder, Sigma-Aldrich).
- $\text{La}_2\text{O}_3$  (Fluka).

Con relación a los **reactivos líquidos**, la casa comercial y la pureza de los mismos son:

- Acetona (Sigma-Aldrich, CHROMASOLV® Plus  $\geq 99,9$  %).
- Etanol (Sigma-Aldrich, ACS reagent,  $\geq 99,5$  %).
- Metanol (Sigma-Aldrich, puriss. p.a., ACS reagent,  $\geq 99,8$  % (GC)).
- Acetol (Sigma-Aldrich, technical grade, 90 %).
- 1,2-propanodiol (Sigma-Aldrich, puriss. p.a., ACS reagent,  $\geq 99,5$  % (GC)).
- 1,3-propanodiol (Fluka, puriss.  $\geq 99,0$  % (GC)).
- Etilenglicol (Fluka, puriss. p.a.,  $\geq 99,5$  % (GC)).
- Glicerol (Sigma Aldrich, reagent plus,  $> 99$  %).
- Valerato de etilo (Sigma-Aldrich, Analytical standard  $\geq 99,7$  %).
- Ácido láctico (Sigma-Aldrich, purum.  $\approx 90$  %).
- Ácido sulfúrico (Panreac, 96 % peso).
- Hydranal® -Solvent E (Sigma Aldrich).
- Hydranal® -Titrant 5E (Sigma Aldrich).

Finalmente los **gases** han sido utilizados tal y como han sido suministrados por *Air Liquid* con la siguiente pureza, en tanto por ciento en volumen:

- O<sub>2</sub> (N-40), 99,99 %
- H<sub>2</sub> (N-50), 99,999 %
- N<sub>2</sub>(N-45), 99,995 %
- He (N-50), 99,999 %
- Ar (N-50), 99,999 %
- N<sub>2</sub>O/Ar/N<sub>2</sub>, 0,1 % N<sub>2</sub>O, 0,1 % Ar en N<sub>2</sub>.
- NH<sub>3</sub>/He (N-38), 4,98 % en He.
- CO<sub>2</sub>/He (N-38), 4,98 % en He.

## 3.2. ACTIVIDAD CATALÍTICA

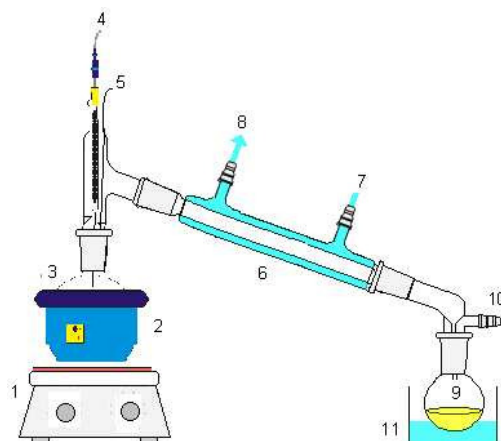
En este apartado se ha incluido la descripción de los equipos experimentales para llevar a cabo las medidas de actividad catalítica y las condiciones de operación generales, además se detallan los sistemas de análisis químico empleados así como la metodología seguida para la preparación de las muestras para el análisis de los productos de reacción obtenidos tras reacción, tanto en la deshidratación como en la hidrogenolisis de glicerol.

### 3.2.1. Reacción de deshidratación de glicerol para obtener acetol. Equipo y condiciones experimentales

Las medidas de actividad se llevaron a cabo en **un sistema de destilación reactiva discontinuo**, cuyo esquema se muestra en la Figura 3.1., y que ha sido diseñado a propósito para estudiar la etapa de deshidratación, ya que hay que tener en cuenta que el acetol se puede degradar en el medio de reacción y además, puede reaccionar con el glicerol dando productos secundarios. Con objeto de evitar estos inconvenientes, se ha utilizado un dispositivo de operación de destilación reactiva, de manera que al ser el acetol (p. eb. 418 K) más volátil que el glicerol (se descompone a 563 K), se destila rápidamente y se separa así de éste. Con esta forma de operar, además de conseguir un producto limpio de catalizador y evitar su degradación, se favorece la reacción al desplazar el equilibrio hacia la formación de acetol,

consiguiendo mayores rendimientos bajo condiciones de operación suaves [1]. Con el mismo fin de retirar rápidamente el acetol formado del medio de reacción, se hace pasar una corriente de arrastre de un gas inerte ( $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ ).

El **equipo de reacción** utilizado se muestra en el esquema de la Figura 3.1.



**Figura 3.1.** Esquema del sistema de destilación reactiva en discontinuo: **1:** Placa calefactora; **2:** Camisa calefactora; **3:** Matraz de destilación; **4:** Termopar; **5:** Flujo de inerte ( $\text{N}_2$ ); **6:** Refrigerante; **7:** Entrada de agua; **8:** Salida de agua; **9:** Destilado; **10:** Conexión al vacío; **11:** Baño con hielo.

Está compuesto de un reactor de vidrio con una capacidad de 100 mL (3), donde se introduce el glicerol puro con el catalizador sólido activado, provisto de agitación magnética (500 r.p.m.). El tiempo de reacción es de 1 hora y todos los experimentos se realizan a presión reducida (90 kPa) haciendo vacío (10). Por la parte superior del reactor se conecta un condensador por el que circula agua fría (6). Se carga el volumen necesario de glicerol, se purga el sistema con  $\text{N}_2$  para evitar la presencia de aire (5), se calienta hasta la temperatura de reacción (483 K), se introduce el catalizador ya activado en el reactor y entonces comienza la reacción. El tratamiento de activación del catalizador se describirá más adelante, en el apartado 3.3. Transcurrido el tiempo de reacción, se detiene la reacción enfriando rápidamente el reactor, parando la agitación y dejando de hacer vacío y de pasar el flujo del gas de arrastre. Se pesan tanto

el reactor de vidrio con el catalizador y el líquido que queda en el mismo, como el destilado que se ha recogido, con objeto de hacer un balance de materia.

### 3.2.2. Reacción de hidrogenolisis de glicerol para obtener 1,2-PDO. Descripción del equipo de reacción y procedimiento experimental

Previamente al estudio de la reacción de hidrogenolisis se llevó a cabo la optimización de los distintos parámetros que influyen en la reacción, tales como la concentración de glicerol de la disolución acuosa, la cantidad de catalizador cargado, temperatura y presión de hidrógeno. Este estudio se realizó empleando un catalizador comercial, HiFuel™ R120 (Alfa Aesar), en las instalaciones del grupo *Valorisation des agroressources et chimie verte* (BIOVERT) del *Institut de Recherches sur la Catalyse et l'environnement* de Lyon (IRCELYON). Los experimentos se llevaron a cabo en un equipo SPR16 (*Slurry Phase Reactor*, Figura 3.2.).

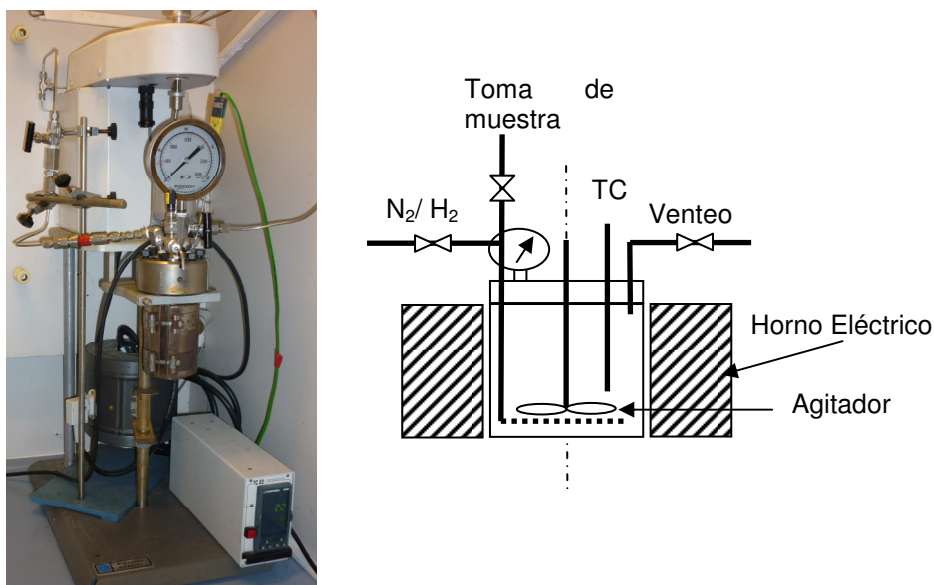


**Figura 3.2.** Equipo de reacción SPR16.

Está provisto de 16 reactores de 15 mL cada uno, operando de forma independiente, con una velocidad de agitación de 1000 r.p.m., que permite una presión máxima de trabajo de 20 MPa y temperatura máxima de 493 K. En cuanto al procedimiento experimental, en cada reactor se cargó el catalizador y la cantidad requerida de glicerol (Sigma Aldrich, reagent plus, >99%) diluida en agua desionizada y degasificada convenientemente mediante filtración y sonicado. El catalizador

comercial fue sometido a un tratamiento térmico de activación (será descrito en el apartado 3.3.). Los reactores fueron purgados con He seguido de  $H_2$ , se calentó hasta la temperatura de reacción y finalmente se presurizó con  $H_2$  hasta alcanzar la presión necesaria. En este momento se consideró el inicio de la reacción. El tiempo de reacción fue de 8 h en todos los casos, manteniendo la presión constante.

Una vez realizado este estudio paramétrico, se llevaron a cabo las medidas de actividad en la reacción de hidrogenolisis de glicerol para obtener 1,2-PDO. Dichas medidas fueron realizadas en las instalaciones del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, donde se ha desarrollado el presente trabajo de investigación. En cuanto al **equipo de reacción**, se empleó un reactor Parr de acero inoxidable de 100 mL provisto de *liner* de vidrio, a una velocidad de agitación de 500 r.p.m. (Figura 3.3.).



**Figura 3.3.** Fotografía y esquema del reactor Parr utilizado para el estudio de la reacción de hidrogenolisis de glicerol.

El **procedimiento experimental** consistió en cargar el catalizador activado (tratamiento térmico de activación descrito en el apartado 3.3) y la cantidad requerida de disolución acuosa de glicerol. El reactor fue purgado con  $N_2$  seguido de  $H_2$ , se

calentó hasta la temperatura de reacción y finalmente se presurizó con H<sub>2</sub> hasta alcanzar la presión necesaria, instante en el que se consideró el inicio de la reacción. El tiempo de reacción fue de 8 h en todos los casos, manteniendo la presión constante. Al inicio y final de la reacción, se midió el valor del pH del líquido de reacción.

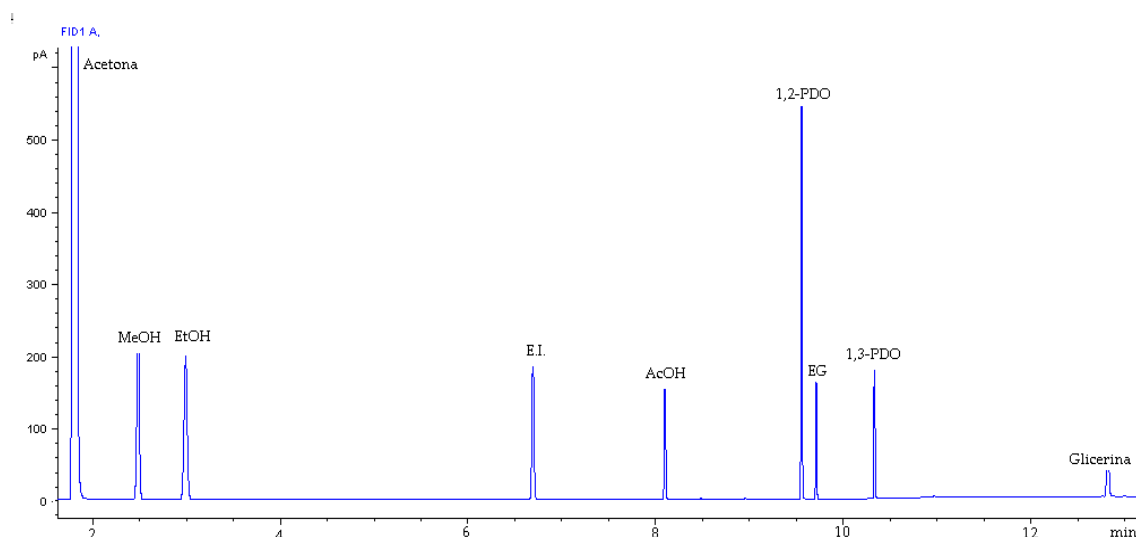
### 3.2.3. Análisis de los productos de reacción por cromatografía de gases y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

Los productos de reacción se analizaron mediante un cromatógrafo de gases (Agilent Technologies 6890N) que dispone de una columna ZB-WAX (30 m x 320 µm x 0.5 µm) y un detector de ionización de llama (FID). Los productos detectados fueron 1,2-PDO, AcOH y EG, fundamentalmente. Las muestras para el análisis se prepararon añadiendo 10 g de acetona y 0,2 g de valerato de etilo (estándar interno) a 0,4 g de muestra de reacción. Para determinar el factor de respuesta de los diferentes reactivos y productos analizados se realizó el **calibrado** con diferentes soluciones preparadas con concentraciones conocidas de los mismos. De este modo es posible calcular la conversión de glicerol, el rendimiento y la selectividad hacia la formación de los productos de interés. La conversión se calcula como la relación entre el número de moles de glicerol consumido y el número total de moles de glicerol iniciales (Ec. 3.1.). El rendimiento se define como la relación entre el número de moles de producto formado y el número total de moles de glicerol iniciales (Ec. 3.2.). Por último, la selectividad es calculada a partir de los datos de rendimiento y conversión y se refiere a la relación entre el número de moles de producto formado y el número de moles de glicerol consumidos.

$$\text{Conversión (\%)} = \frac{\text{moles glicerol consumido}}{\text{moles glicerol iniciales}} \times 100 \quad (\text{Ec. 3.1.})$$

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{moles producto formado}}{\text{moles glicerol iniciales}} \times 100 \quad (\text{Ec. 3.2.})$$

Un ejemplo de un cromatograma de una solución modelo de productos se presenta en la Figura 3.4., donde además de los productos citados, se han incluido otros posibles subproductos que pueden formarse en la reacción



**Figura 3.4.** Cromatograma típico del análisis de una muestra de reacción de hidrogenolisis de glicerol.

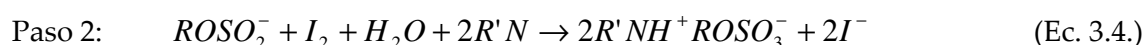
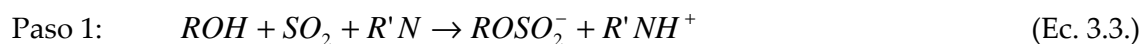
Por otro lado, los productos obtenidos en las reacciones llevadas a cabo en el estudio paramétrico de la optimización de las condiciones de reacción fueron analizados mediante HPLC (Shimadzu LC-10AT) equipado con detector de índice de refracción (Shimadzu RID-A10), detector UV y columna IC Sep Coregel 107H: 300 mm x 7,8 mm (eluyente 0,005 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 313 K, 0,5 mL·min<sup>-1</sup>). Los productos detectados fueron 1,2-PDO, AcOH, EG, piruvaldehído y ácido láctico. Para la preparación de las muestras se tomaron 12 mg de producto de reacción y se diluyó en 1,5 g de agua desionizada y desgasificada.

#### 3.2.4. Análisis del contenido en agua mediante valoración Karl Fischer

Como se ha visto en los distintos mecanismos de reacción propuestos en la bibliografía (apartado 1.2.2.), por cada mol de producto obtenido se forma una molécula de agua. Además, pueden ocurrir reacciones secundarias como la condensación de productos formándose agua. Analizar el contenido de agua en la fase



líquida tras reacción puede proporcionar información relevante sobre la extensión de estas reacciones de degradación. El contenido se determina mediante titulación analítica siguiendo el **método de Karl Fisher**. Este método consiste en una valoración coulombimétrica o volumétrica. Se utiliza una celda de valoración que consiste en dos partes: ánodo y cátodo, separados por una membrana permeable a los iones. En el ánodo se encuentra el valorante (reactivo de Karl Fischer) junto con la solución del analito. El reactivo de Karl Fischer es un tipo de disolución estándar de yodo para la determinación de agua [2]. Este reactivo está constituido por  $I_2$ , una base (B), normalmente imidazol o piridina, y  $SO_2$  en proporción 1:3:10, disueltos en un alcohol (ROH), el más utilizado suele ser metanol anhidro. En el cátodo se tiene también el reactivo valorante. La fuerza del reactivo está determinada por su contenido de yodo. El ánodo de platino genera  $I_2$  cuando se proporciona corriente eléctrica al circuito. La reacción neta, como se muestra a continuación, es la oxidación de un mol de  $SO_2$  por cada mol de  $I_2$  consumido. Un mol de  $I_2$  se consume por cada mol de  $H_2O$ , por tanto, para que tenga lugar la reacción, es imprescindible la presencia de agua. El yodo se reduce a ión yoduro y el dióxido de azufre se oxida al complejo de ión sulfato [3].



Reacción completa:



donde  $R'N$  es la base,  $R = -CH_3$  o  $-CH_2-CH_3$ . El punto final se detecta mediante un método bipotenciométrico. Un segundo par de electrodos de Pt están sumergidos en la solución del ánodo. El circuito detector mantiene una corriente constante entre los dos electrodos del detector durante la valoración. Antes del punto de equivalencia, la solución contiene  $I^-$  pero poco  $I_2$ . En el punto de equivalencia, aparece un exceso de  $I_2$  y una abrupta caída del potencial marca el punto final. La cantidad de corriente

necesaria para generar el I<sub>2</sub> a fin de alcanzar el punto final puede utilizarse para calcular la cantidad de agua en la muestra original.

Se utilizó un **valorador volumétrico Karl Fisher** comercial Mettler Toledo DL31. Los reactivos empleados fueron Hydranal® -Solvent E (contiene imidazol y dióxido de azufre en metanol, Sigma Aldrich) como medio de trabajo y Hydranal® -Titrant 5E (solución metanólica de iodina, Sigma Aldrich) como agente valorante. El **procedimiento experimental** seguido para el análisis fue preparar las muestras líquidas diluyendo 10 mg de producto de reacción en metanol anhidro. Para obtener un valor fiable del contenido en agua de la muestra es necesario realizar una secuencia de medidas: tres valores de un blanco y la medida de la muestra en cuestión repetida unas cinco veces [4].

### 3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este apartado se describen las técnicas de caracterización que se han utilizado en esta memoria y que han servido para caracterizar los catalizadores empleados, con objeto de explicar su comportamiento catalítico. En primer lugar se explica la importancia de la técnica aplicada y la información que proporciona, haciendo a continuación una breve descripción del fundamento teórico, si se considera oportuno. Se describe el equipo y el procedimiento experimental seguido para la obtención de los datos, incluyendo el pretratamiento realizado si es el caso. En la Tabla 3.1. se recoge un resumen de las técnicas utilizadas incluyendo la información que proporciona cada una de ellas. Para hacerlo más didáctico se han agrupado por el tipo de información que facilita cada técnica: análisis químico, estructural, textural y morfológico y superficial.

**Tabla 3.1.** Técnicas de caracterización químico – física empleadas.

INFORMACIÓN	TÉCNICA DE CARACTERIZACIÓN	INFORMACIÓN PROPORCIONADA
Análisis Químico	Análisis del contenido de C, H, N	Análisis químico semicuantitativo.
	Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (TXRF)	Análisis químico semicuantitativo másico.
	Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)	Composición cuantitativa.
Estructural	Difracción de Rayos X (XRD)	Fases cristalinas, tamaño de partícula.
	Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial (TGA/DTA)	Pérdida de peso y transformación de fases experimentados por el precursor del catalizador durante su activación.
	Análisis de los gases emitidos por espectrometría de masas durante la descomposición térmica (EGA-MS)	Gases desprendidos durante la descomposición de los precursores (activación).
	Reducción a Temperatura Programada con H <sub>2</sub> seguida por espectrometría de masas (TPR-H <sub>2</sub> )	Temperatura de reducción de los óxidos metálicos.
Textural y Morfológica	Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub>	Área superficial y textura porosa.
	Microscopía electrónica de Transmisión (TEM) y Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersa (EDXS)	Tamaño y forma de partículas. Composición y estructura de la muestra.
Superficial	Quimisorción de moléculas sonda (N <sub>2</sub> O)	Área superficial de cobre metálico.
	Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Espectroscopia Auger (AES)	Análisis químico semicuantitativo superficial, estado de oxidación.
	Desorción a Temperatura Programada (TPD) de NH <sub>3</sub>	Tipos, fortaleza y densidad superficial de centros ácidos.

En la descripción del procedimiento experimental y preparación de las muestras se hablará de precursores, muestras calcinadas, catalizadores activados frescos y usados en reacción y de catalizadores regenerados. El proceso térmico para obtener las muestras calcinadas se lleva a cabo con un flujo de 100 mL·min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>/Ar (20 % v/v) durante 1 h a la temperatura de calcinación ( $\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ). En cuanto a los catalizadores reducidos (activados), la reducción se efectúa bajo una corriente de 60

mL·min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>/Ar (5 % v/v) a la temperatura de reducción durante 1 h ( $\beta = 5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Dado que el cobre metálico puede oxidarse fácilmente al entrar en contacto con la atmósfera y sufrir una fuerte sinterización, para llevar a cabo la caracterización de estas muestras activadas es necesario un proceso de pasivación posterior, consistente en someter al catalizador activado a una corriente de 50 mL·min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>/Ar (3 % v/v) a temperatura ambiente hasta saturación. En cuanto a las muestras usadas, se recuperan dejando decantar el sólido y separando del líquido de reacción mediante filtración a vacío. En el caso concreto de la serie de catalizadores Cu-ZnO, las muestras usadas recuperadas de esta forma fueron sometidas posteriormente a un proceso de lavado con metanol (Panreac Synthesis, 99,5 %) a reflujo durante 24 horas utilizando un soxhlet y se dejaron secar a temperatura ambiente. Finalmente, el procedimiento seguido para obtener los catalizadores regenerados se explicará en el capítulo concreto.

### 3.3.1. Análisis químico elemental

En esta memoria se han empleado tres técnicas analíticas complementarias cuya selección se ha fundamentado en sus peculiaridades y sensibilidad, teniendo en cuenta por supuesto los elementos a analizar, composición y estado de agregación (sólido y líquido) de la muestra y si los elementos se encuentran en una matriz inorgánica u orgánica.

#### 3.3.1.1. Análisis del contenido de C, H, N

Esta técnica permite determinar el contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno en una gran variedad de compuestos tanto orgánicos, inorgánicos, farmacéuticos, productos agrícolas, suelos, etc. independientemente de su estado de agregación (sólidas, líquidas). En esta memoria se ha llevado a cabo el análisis del contenido en N de los precursores catalíticos para determinar si contienen nitratos metálicos tras las etapas de precipitación, envejecimiento y lavado.

En cuanto al **aspecto teórico**, se puede decir que el microanálisis se basa en la oxidación total de la muestra por una combustión instantánea y completa que la

transforma en productos de combustión ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$ ) que mediante un gas portador (He) son arrastrados hasta unos detectores específicos e individuales de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Posteriormente, estos gases son evacuados para poder medir el  $\text{N}_2$  por conductividad térmica diferencial [5].

Las muestras sólidas fueron analizadas en un **analizador elemental** LECO CHNS-932, que dispone de una autobalanza AD-4 Perkin-Elmer (resolución de  $0,1\ \mu\text{g}$  y rango de pesada hasta 1000 mg) y una microbalanza MX5 Mettler Toledo (resolución de  $0,1\ \mu\text{g}$  y rango de pesada hasta 5,1 g). Para preparar la muestra se molió exhaustivamente en un mortero de ágata con objeto de homogenizarla y se tomó 1 mg.

#### *3.3.1.2. Análisis químico por Fluorescencia de Rayos-X por Reflexión Total (TXRF)*

La fluorescencia de rayos X por reflexión total es una técnica microanalítica que permite el análisis de aleaciones, catalizadores, cerámicas y nuevos materiales, siendo capaz de analizar cualitativa y cuantitativamente elementos comprendidos entre el Si ( $Z = 14$ ) y el U ( $Z = 92$ ) [6], tanto a niveles mayoritarios como de elementos traza (ppb), dentro de un rango dinámico de 1:100000. Esta técnica se ha aplicado a los precursores de los catalizadores sintetizados para averiguar la composición másica de sus elementos constituyentes (Cu, Zn, Ce, Zr) y a partir de estos datos calcular las relaciones atómicas. También se han analizado los catalizadores sólidos usados para determinar si tras reacción ha tenido lugar la lixiviación de sus elementos constituyentes en el medio de reacción.

En cuanto al **aspecto teórico**, esta técnica se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia de rayos X generados después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. Los rayos X pueden provocar la expulsión de electrones internos en los átomos que han absorbido la radiación. Al caer electrones externos en los huecos creados se produce una radiación X de fluorescencia, de longitud de onda mayor que la incidente, que es característica de los átomos que la producen. Así mismo, la intensidad de esa emisión de fluorescencia depende directamente de la concentración del átomo en la muestra. Esta emisión de fotones se

adquiere con un detector de Si (Li) de alta resolución. El tiempo característico de este proceso es de  $10^{-8}$  segundos. El resultado de la excitación y desexcitación de los átomos presentes en un sólido se refleja en un espectro de dispersión de energía. En dicho espectro aparecen simultáneamente todas las transiciones asociadas a los elementos químicos presentes en la muestra. Si se analiza la posición de los máximos de intensidad se identifican los elementos constitutivos del material (análisis cualitativo), mientras que si se deconvoluciona e integra cada uno de los perfiles elementales se obtienen las proporciones másicas de los elementos presentes (análisis semicuantitativo). Además, añadiendo un elemento patrón de concentración conocida se obtiene la cuantificación absoluta de dichos elementos (análisis cuantitativo). Como ya se ha indicado, esta técnica posee un rango dinámico de  $1:10^5$ , es decir, en aquellas muestras en las que la concentración del elemento mayoritario no se encuentre en una proporción superior a  $10^5$  veces el elemento minoritario, será posible analizar simultáneamente a ambos elementos.

Los análisis de TXRF se llevaron a cabo en un **espectrómetro** Seifert *EXTRA-II*, equipado con una fuente de rayos-X con ánodos de Mo y W, detector de Si (Li) con un área activa de  $80 \text{ mm}^2$  y una resolución de 157 eV a 5,9 KeV (Mn  $K\alpha$ ). El equipo dispone de un sistema de procesamiento electrónico para su posterior tratamiento informático. En cuanto al **procedimiento experimental**, se tomaron 10 mg de muestra sólida y se molieron en un mortero de ágata hasta alcanzar un tamaño de partícula inferior a  $30 \text{ }\mu\text{m}$ . Posteriormente se añadieron 2 mL de agua ultra pura y la muestra fue homogeneizada durante 10 minutos por ultrasonidos, para dispersar las posibles aglomeraciones de partículas. Se tomó una alícuota de  $2 \text{ }\mu\text{L}$  de la suspensión, se depositó en un portamuestras y se evaporó a vacío.

### 3.3.1.3. Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)

Se trata de una técnica de análisis capaz de determinar y cuantificar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en un rango dinámico lineal de 6 órdenes de magnitud ( $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  –  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Su principal característica es que posee unos límites de

detección para la mayoría de los elementos de unas pocas ppb – ppt que la hace ideal para el análisis de elementos traza. Tiene gran variedad de aplicaciones en multitud de áreas como biología, física de materiales, medioambiente y geoquímica. Con el objetivo de determinar si los catalizadores sufren un proceso de desactivación por lixiviación de los metales constituyentes al medio de reacción, se analizaron los productos líquidos después de reacción mediante esta técnica.

Con respecto al **aspecto teórico**, la técnica de ICP-MS combina dos propiedades analíticas que la convierten en un potente instrumento en el campo del análisis de trazas multielemental. Por una parte obtiene una matriz libre de interferencias debido a la eficiencia de ionización del plasma de Ar y por otra parte presenta una alta relación señal-ruido característica en las técnicas de espectrometría de masas. El plasma de acoplamiento inductivo de argón es usado como una fuente muy eficaz de iones en su estado  $M^+$ . El espectro de masas de esta fuente de iones es medido por medio de un espectrómetro de masas cuadrupolar. Esto es posible mediante una zona de interfase capaz de introducir los iones del plasma a través de un orificio (Cono) por medio de una unidad de vacío diferencial y posteriormente dentro del filtro cuadrupolar de masa (Skimmer). El sistema de inyección de la muestra líquida se realiza mediante un sistema nebulizador. Este sistema consigue la atomización, por efecto Venturi, de la vena líquida que entra en el dispositivo por medio de una bomba peristáltica. La muestra líquida es vaporizada e ionizada gracias a un plasma de Ar. Los iones una vez formados pasan al espectrómetro de masas donde son separados mediante un analizador y detectados [7].

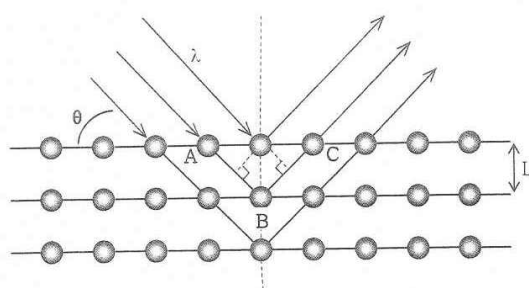
Los análisis se realizaron en un **espectrómetro** ELAM DRCE (Perkin Elmer). El **procedimiento experimental** consistió en filtrar las muestras líquidas mediante filtros para jeringas certificados ( $0,2\ \mu\text{m}$ ). Debido a las posibles interferencias que pudiera causar la compleja matriz orgánica, se procedió a su digestión tomando una alícuota y tratándola con una mezcla de 8 mL de  $\text{HNO}_3$  y 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en horno microondas a presión. Posteriormente, la muestra se diluyó en 1 % v/v  $\text{HNO}_3$ .

### 3.3.2. Caracterización estructural

#### 3.3.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)

Una de las principales aplicaciones de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de compuestos cristalinos. Esta técnica **se ha aplicado con el fin de elucidar la estructura cristalina de las diferentes muestras** (precursores, muestras calcinadas, catalizadores activados frescos y usados). También permite calcular el tamaño medio de partícula de las fases cristalinas utilizando la ecuación de Scherrer (ver Ec. 3.6. más adelante).

En relación al **aspecto teórico**, la técnica de difracción de rayos X se basa en que gran parte de los sólidos están compuestos por sustancias cristalinas cuyos átomos forman redes tridimensionales periódicas que actúan como rejillas de difracción para rayos incidentes monocromáticos (Figura 3.5.).



**Figura 3.5.** Difracción de rayos-X producida por los diferentes planos de un cristal [8].

Para que ocurra el fenómeno de la difracción, la longitud de onda del haz incidente debe ser del orden de la distancia entre átomos. En idénticas condiciones, de acuerdo con la ley de Bragg [9] cada sustancia cristalina da lugar a un difractograma único que se considera como una “huella dactilar” del sólido ordenado. En una mezcla de componentes, cada sustancia producirá su difractograma independientemente de las otras y por lo tanto puede emplearse para la identificación de tales mezclas.

Los catalizadores heterogéneos no suelen consistir en monocristales, sino que contienen fases microcristalinas, por lo que usualmente se analizan por el método convencional de polvo [10]. Esta técnica permite determinar el tamaño de partícula de las fases cristalinas, el cual puede calcularse mediante la ecuación de Scherrer:



$$d = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (\text{Ec. 3.6.})$$

donde K es una constante dependiente de las condiciones (0,89-1,39),  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación empleada, B representa la anchura del pico a la mitad de altura,  $\theta$  es la posición angular del máximo de la línea de difracción y d es el tamaño medio del cristal.

La interpretación de esta ecuación establece que los picos de difracción muy estrechos se corresponden con partículas grandes y cristalinas, mientras que los picos ensanchados corresponden a partículas pequeñas o amorfas. El desarrollo de la expresión anterior supone que el único factor que afecta al ensanchamiento de la línea de difracción es el tamaño de cristal. En partículas pequeñas el número de planos paralelos disponibles es insuficiente para conseguir una línea de difracción aguda, por lo que los picos se ensanchan. Sin embargo, existen más factores que contribuyen al ensanchamiento como factores instrumentales (desalineaciones del difractómetro, fuente de rayos X no monocromática, etc.) y factores causados por la no idealidad de los cristales (tensiones y deformaciones cristalinas) [11]. Además, las líneas de difracción pueden sufrir desplazamientos a causa de la formación de disoluciones sólidas en las que el átomo original en la red cristalina se sustituye por otro de diferente tamaño. Esta situación produce cambios en los parámetros de red, en las distancias interplanares  $d_{hkl}$  y en la posición angular de los máximos de difracción ( $\theta$ ).

Para la obtención de los diagramas de difracción de rayos-X recogidos en la presente Memoria se ha empleado un **difractómetro** X'Pert Pro PANalitical, equipado con monocromador secundario de grafito que emplea la radiación Cu- $K_{\alpha}$  ( $\lambda=0,15418$  nm, valor promedio entre Cu- $K_{\alpha 1}$  y Cu- $K_{\alpha 2}$ ). Las condiciones de trabajo de la fuente fueron de 40 kV y 40 mA. El **procedimiento experimental** seguido consistió en moler las muestras y depositarlas sobre un portamuestras de acero. Los difractogramas se registraron en la modalidad de pasos en un intervalo de ángulos de Bragg ( $2\theta$ ) entre 5

y 80°, paso de 0,02° y un tiempo de acumulación de 2 s. El equipo tiene acoplado un sistema informático de tratamiento de diagramas de difracción (X'Pert Highscore Plus). La identificación de las fases cristalinas se realizó por comparación de la posición e intensidad de las líneas de difracción con los patrones de la base de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). El tamaño promedio de partícula se determinó aplicando la ya mencionada ecuación de Scherrer (Ec. 3.6.).

#### 3.3.2.2. *Análisis de Gases desprendidos por Espectrometría de Masas (EGA-MS)*

La determinación de los gases desprendidos térmicamente por medio de espectrometría de masas permite conocer la naturaleza de los compuestos volátiles presentes en los materiales analizados. Esta técnica se emplea para evaluar los procesos de descomposición inducidos térmicamente en los precursores catalíticos y catalizadores usados.

En relación al **aspecto teórico** en el que se basa esta técnica, consiste en analizar los gases que se desprenden de una muestra en función de la temperatura mediante espectrometría de masas. La técnica no permite identificar compuestos en sí mismos, si no que mide la temperatura a la que una determinada masa se desprende. Cada compuesto tiene un patrón de descomposición que puede utilizarse para relacionarlo con las masas desprendidas.

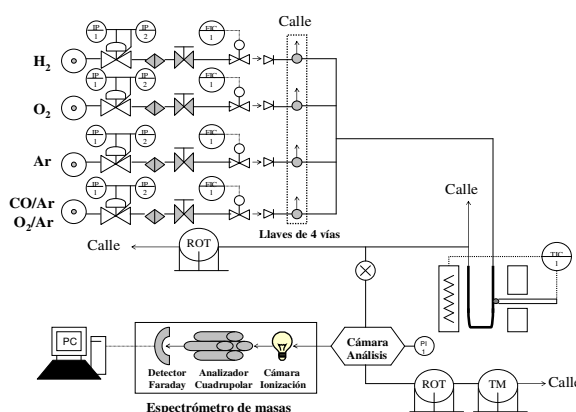
La espectrometría de masas se utiliza para la medida de la masa de los iones y su abundancia en la fase gaseosa. Para poder medir la masa es necesario generar las moléculas en la fase gaseosa (y fragmentos de moléculas y átomos), ionizarlas, separarlas según su masa y detectar el pico del ión.

Las tres partes básicas de un espectrómetro de masas son la fuente de ionización, el analizador y el transductor/detector. La ionización se produce bombardeando con electrones de baja energía (70 eV) las moléculas que se desprenden de la muestra. A continuación, los iones pasan a la cámara del espectrómetro, la cual está en condiciones de ultra-alto vacío ( $\leq 1,5 \cdot 10^{-5}$  Pa) gracias a la acción conjunta de una bomba rotatoria y otra turbomolecular. En la mayoría de los analizadores de masas se

separan iones de acuerdo con la relación masa/carga, mediante un cuadrupolo eléctrico de alta frecuencia, de modo que diferentes tipos de iones llegan al transductor a diferentes tiempos. El cuadrupolo está formado por cuatro electrodos conectados a una fuente variable de corriente continua aplicados a cada pareja, con un desfase de  $180^\circ$ . Esta configuración origina superficies equipotenciales hiperbólicas paralelas al eje del analizador. La pequeña corriente de iones se amplifica mediante el transductor. La señal de salida de la corriente iónica frente al tiempo es transformada en corriente iónica frente a la relación  $m/z$ .

El **procedimiento experimental** que se siguió se describe a continuación. Se tomaron 50 mg del precursor del catalizador, seleccionando partículas de tamaño comprendidos entre 0,425-0,500 mm y se colocaron en un reactor en forma de U, conectado en línea a un espectrómetro de masas cuadrupolar (BALTZER Prisma QMS 200) que se empleó como analizador (software BALTZER Quadstar™ 422). Se realizó el análisis de los gases desprendidos pasando sobre la muestra una corriente de  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  (20 % v/v  $\text{O}_2/\text{Ar}$ ) y calentando a temperatura programada ( $\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ). La presión en la cámara del espectrómetro de masas fue de  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$ . La señal  $m/z = 40$  procedente del Ar se empleó para relativizar las intensidades de los diferentes fragmentos  $m/z$ .

El equipo empleado para realizar las medidas se muestra en la Figura 3.6., (ver Apéndice II, Simbología empleada en diagramas de flujo).



**Figura 3.6.** Sistema de análisis a temperatura programa mediante espectrometría de masas.

El versátil equipo cuenta con un sistema propio de alimentación de gases, llaves de cuatro vías, caja caliente para los gases de entrada y salida y un horno. Este equipamiento permite realizar tratamientos termoquímicos en diferentes atmósferas, tanto isotérmicos como a temperatura programada.

#### *3.3.2.3. Reducción a Temperatura Programada con hidrógeno (TPR-H<sub>2</sub>) seguida por espectrometría de masas (MS)*

La reducción a temperatura programada se ha utilizado para estudiar la reducibilidad de los óxidos metálicos y determinar la temperatura mínima a la que llevar a cabo la reducción de los catalizadores. Respecto al **aspecto teórico**, esta técnica se basa en la detección de los gases desprendidos en una muestra después de someterla a un proceso térmico de reducción. El reductor más utilizado es el H<sub>2</sub> diluido en gas inerte (Ar, He). Un perfil de TPR muestra el consumo de H<sub>2</sub> en función de la temperatura, junto a la emisión de otros gases generados en el proceso. Los perfiles TPR son sensibles a las distintas variables de operación, entre las que se encuentran la velocidad de calentamiento, la cantidad y el tamaño de grano de la muestra, la temperatura inicial, la concentración de gas reductor o la velocidad de flujo [13]. Por ello es importante encontrar las condiciones óptimas experimentales para poder comparar el grado de reducción de los óxidos metálicos en diferentes muestras [14, 15]. Los parámetros a optimizar serían (i) caudal de gas, (ii) relación gas reductor-inerte, (iii) cantidad de muestra, (iv) tamaño de grano de la misma, (v) geometría del reactor, (vi) control de la temperatura del horno, (vii) sensibilidad y estabilidad de la detección y (viii) desfase entre la posición en la que se mide la temperatura y la de la muestra. Los equipos comerciales están diseñados para minimizar los efectos instrumentales, mientras que los efectos de las variables de operación requieren de un estudio previo. A continuación se presentan varios criterios para elegir las condiciones experimentales óptimas de los experimentos de TPR.

Monti y Baiker [15] estudiaron la influencia de las variables de operación empleadas en los perfiles de reducción. Definieron un parámetro característico para ayudar a seleccionar las condiciones óptimas:

$$K = \frac{S_H}{F \cdot \Phi_{H_2}} \quad (\text{Ec. 3.7.})$$

donde  $S_H$  es la cantidad de hidrógeno necesaria para reducir todas las especies reducibles,  $F$  es el caudal total de la corriente reductora y  $\Phi_{H_2}$  es la fracción molar de hidrógeno en el gas portador. El criterio anterior establece que el parámetro  $K$  debe estar comprendido entre 55 y 140 segundos para velocidades de calentamiento entre 6 y 18 K/min.

Malet y Caballero [14] investigaron también el efecto de las condiciones experimentales en los perfiles de reducción que implican etapas múltiples. Encontraron que la incorrecta selección de las condiciones experimentales da lugar a perfiles distorsionados y con poca resolución entre etapas de reducción. A partir del balance de materia en la muestra, definieron un parámetro  $P$ :

$$P = \frac{\beta \cdot S_H}{F \cdot \phi_{H_2}} = \beta \cdot K \quad (\text{Ec. 3.8.})$$

donde  $\beta$  es la velocidad de calentamiento y  $K$  es el parámetro anteriormente definido de Monti y Baiker. La recomendación de Malet y Caballero establece que el parámetro  $P$  debe ajustarse al valor más bajo posible dentro de la sensibilidad experimental y, en cualquier caso, siempre inferior a 20 K.

La selección adecuada de las condiciones experimentales a través de estos parámetros garantiza que la posición de los picos y la resolución de las diferentes etapas de reducción no están afectadas por las condiciones experimentales.

El **procedimiento experimental** consistió en colocar 50 mg de una muestra calcinada previamente, con un tamaño de partícula comprendido entre 0,425-0,500 mm en un reactor en forma de U. Se utilizó el equipo descrito en el anterior apartado 3.3.2.2. Se realizó el análisis de los gases desprendidos al hacer pasar sobre la muestra una corriente de 60 mL·min<sup>-1</sup> (5 % v/v H<sub>2</sub>/Ar) calentando a temperatura programada ( $\beta$

= 5 K·min<sup>-1</sup>). La presión en la cámara del espectrómetro de masas fue de 1,5·10<sup>-5</sup> Pa. La señal  $m/z = 40$  procedente del Ar se empleó para relativizar las intensidades de los diferentes fragmentos  $m/z$ . El valor del parámetro  $K$  (Ec. 3.7.) en las condiciones anteriormente descritas es de 133 s y el valor de  $P$  (Ec. 3.8.) de 7 K, por lo tanto están dentro de los límites indicados para llevar a cabo los experimentos de  $TPR$  en condiciones óptimas (55-140 s para el parámetro  $K$  y menor de 20 K para el  $P$ ).

### 3.3.3. Caracterización textural y morfológica

#### 3.3.3.1. Isotermas de adsorción – desorción de N<sub>2</sub> a 77 K

La adsorción de gases es la técnica más empleada para evaluar la superficie específica de materiales sólidos porosos, como son los catalizadores. El procedimiento más extendido se basa en la determinación de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición a 77 K. En el presente trabajo de investigación, esta técnica se ha empleado para medir el área superficial específica (superficie por unidad de masa del sólido) de los catalizadores activados.

En relación al **aspecto teórico** se puede decir que la determinación de dicha isoterma consiste en una representación del volumen de nitrógeno adsorbido por gramo de material frente a la presión de equilibrio. La presión se expresa normalmente como presión relativa ( $P/P_0$ ), donde  $P_0$  es la presión de saturación del N<sub>2</sub> a 77 K. Antes de la determinación de una isoterma de adsorción, la muestra debe ser desgasificada, eliminando todas las especies fisisorbidas de la superficie de la misma. La isoterma de adsorción se construye punto a punto mediante introducción de cargas sucesivas de gas sobre el adsorbente, con la ayuda de una técnica volumétrica de dosificación y la aplicación de las leyes de los gases.

La superficie específica se determina por el método conocido como BET (Brunauer, Emmett y Teller) [16]. Éste consiste en calcular el volumen de monocapa del adsorbato. A partir de este valor, la superficie específica BET ( $S_{BET}$ ) se puede deducir según la ecuación:

$$S_{BET} = \left( \frac{V_m}{M \cdot g} \right) \cdot N_A \cdot \sigma \quad (\text{Ec. 3.9.})$$

donde  $V_m$  es el volumen de monocapa,  $M$  el volumen molar del adsorbato,  $g$  el peso de la muestra de adsorbente empleado,  $N_A$  el número de Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23}$  moléculas·mol<sup>-1</sup>) y  $\sigma$  el área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa. Para el caso del N<sub>2</sub> líquido, el valor de  $\sigma$  es de 0,162 nm<sup>2</sup>. El valor de  $V_m$  se obtiene del ajuste de los datos experimentales de adsorción a la isoterma BET:

$$\frac{P}{V_{ads} \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ec. 3.10.})$$

donde  $P$  es la presión parcial del gas que se adsorbe,  $P_0$  la presión de vapor del gas a la temperatura a la que se realiza la adsorción,  $V_m$  es el volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa,  $C$  es una constante que depende del calor de condensación y adsorción del adsorbato (cuanto mayor sea su valor, mayor es la interacción adsorbente-adsorbato) y  $V_{ads}$  es el volumen de gas adsorbido a la presión  $P$ . Si se tiene en cuenta sólo la zona en que se está formando la monocapa inicial, la representación de los datos experimentales de  $P/V_{ads} (P_0-P)$  frente a  $P/P_0$  será una línea recta según la Ec. 3.10. A partir de la pendiente y de la ordenada en el origen de dicha recta se pueden calcular  $C$  y  $V_m$ , respectivamente. El modelo BET es una ampliación de la teoría de Langmuir que contempla la adsorción en multicapa. La aplicación de este método está limitada a un rango de presiones reducidas donde la ecuación se ajusta bien a los datos experimentales y, por tanto, suministra información útil. En la práctica, la linealidad se mantiene aproximadamente entre  $0,05 < P/P_0 < 0,3$ , que es donde el modelo BET tiene validez. Por debajo de este límite tiene lugar el llenado de microporos y se favorece la adsorción de los centros más reactivos, mientras que por encima se da la condensación capilar. En ambos casos, el modelo deja de ser válido

Las medidas se realizaron en un equipo automático ASAP 2010/TRISTAR 3000 de Micromeritics (error  $\pm 5$  %). El **procedimiento experimental** que se siguió para

realizar los experimentos consistió en la desgasificación previa de las muestras a 413 K durante 12 h en un sistema de vacío para eliminar la mayor parte de las impurezas retenidas en los poros. Se emplearon las aplicaciones ASAP 2010 (versión 4.0) y Tristar 3000 (versión 3.01) para la adquisición y el análisis de los datos, respectivamente. El volumen de poros fue determinado a partir de la cantidad total de N<sub>2</sub> adsorbido a  $P/P_0 = 0,98$  (curva de desorción), asumiendo una densidad para el N<sub>2</sub> líquido de 0,807 g·cm<sup>-3</sup>.

### 3.3.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Espectroscopia de Rayos X de Energía Dispersa (EDXS)

Esta técnica permite obtener información topográfica de las superficies a nivel nanométrico, haciendo posible la determinación del tamaño y forma de partículas. También puede proporcionar información sobre la composición y estructura del catalizador, por lo que resulta muy útil para observar las posibles diferencias entre el catalizador activado fresco y usado. Un ejemplo es el análisis de los rayos X característicos (análisis EDXS) producidos por la interacción de los electrones con la materia o la detección de los electrones que son difractados.

Sobre los **aspectos teóricos** de esta técnica se puede decir que se fundamenta en la interacción con la materia de un haz monocinético de electrones, acelerado bajo una diferencia de potencial de varios cientos de kilovoltios (200-400 KV) producidos por una fuente emisora termoiónica (filamentos de W o LaB<sub>6</sub>) o de emisión de campo (FEG) que es colimado, enfocado y orientado por distintas lentes electromagnéticas para ser proyectado sobre una muestra muy delgada (espesor ~ 0,1-0,5 μm) situada en una columna de alto vacío. Cuando el material es alcanzado por el haz de electrones tienen lugar dos tipos de procesos: (i) elásticos, donde los electrones incidentes son dispersados sin pérdida de energía e (ii) inelásticos, donde éstos ceden parte de su energía a los electrones internos del material. El condensado y enfoque del haz por medio de campos electromagnéticos permite focalizar los electrones dispersados para formar una imagen debido a un fenómeno de difracción equivalente al producido por los rayos X.



La imagen que se obtiene por medio de esa técnica puede estar afectada por varios factores. Por un lado está la aberración esférica, la cual es debida a que los electrones que inciden paralelamente al eje óptico, aunque a cierta distancia de éste, son llevados a un foco diferente que los electrones próximos al mismo. Por otro lado se encuentra la aberración cromática, la cual se debe a variaciones de energía del electrón y la corriente de la lente objetivo. Otro factor a tener en cuenta es el astigmatismo producido cuando la lente objetivo no tiene la misma simetría rotacional.

Los catalizadores activados y usados se analizaron en un **microscopio** JEOL modelo JEM- 2100 F. Este equipo alcanza un voltaje de aceleración de 300 kV y una resolución máxima de 0,35 nm. Para el análisis de las muestras se realizaron fotografías de imágenes de campo claro y análisis de composición química mediante EDXS. El **procedimiento experimental** que se siguió para la preparación de la muestra consistió en moler una pequeña cantidad de ésta un mortero de ágata, se dispersó en etanol con ayuda de un baño de ultrasonidos durante 10 minutos y a continuación, se depositó una gota de la suspensión en una rejilla de níquel que tiene su superficie recubierta con una capa de carbón como soporte eléctricamente conductor.

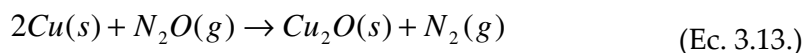
### 3.3.4. Caracterización superficial

#### 3.3.4.1. Área superficial de cobre metálico mediante quimisorción de óxido nitroso

Estas medidas fueron llevadas a cabo con el propósito de conocer la cantidad de cobre metálico expuesta, o lo que es lo mismo, la superficie metálica de cobre, ya que puede ser un parámetro de gran importancia relacionado con la actividad catalítica de los catalizadores de cobre. Si bien no se conoce con exactitud cuál puede ser el papel en esta reacción de los óxidos que están presentes en el catalizador ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{CeO}_2$ ), si que parece claro que el cobre metálico en superficie está relacionado con la actividad del catalizador.

La cantidad de cobre expuesto (área superficial de cobre) se determina por quimisorción disociativa-reactiva de  $\text{N}_2\text{O}$  mediante el método descrito por Chinchén *et*

al. [17]. En cuanto a los **aspectos teóricos**, decir que el método consiste en la descomposición selectiva de  $N_2O$  en la superficie del cobre (átomos de cobre) formando una capa oxidica (Ec. 3.13.). Evaluando el consumo de  $N_2O$  se obtiene la cantidad de cobre en superficie.



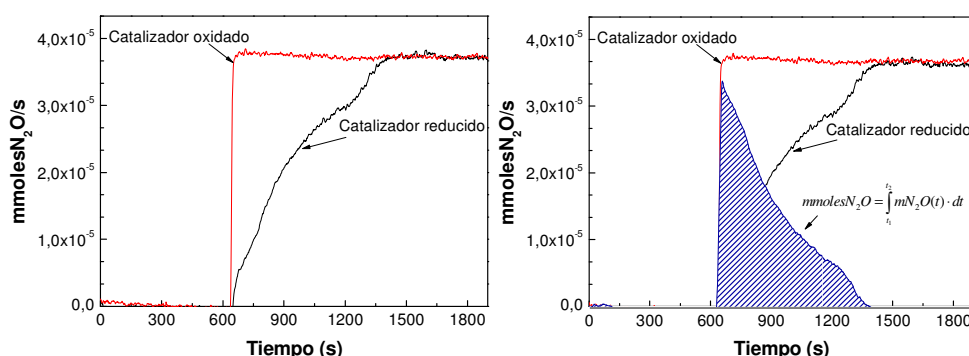
Hay que indicar que el valor con relevancia catalítica que se obtiene directamente de la técnica es el de mol de cobre expuesto por gramo de catalizador. Sin embargo, puede resultar más intuitivo hablar de metros cuadrados de cobre por gramo de catalizador al tratarse de unidades más comunes (por ejemplo,  $S_{BET}$ ). Para transformar este valor es necesario introducir la densidad atómica superficial promedio de las partículas de cobre en la superficie del catalizador. El valor más ampliamente aceptado es el de  $1,46 \cdot 10^{19}$  átomos  $Cu \cdot m^{-2}$  [18], admitiendo que los tres planos cristalográficos más probables del Cu, el (100), (110) y (111), están igualmente presentes en la superficie.

El **procedimiento experimental** seguido consistió en colocar 50 mg de muestra, con un tamaño de partícula comprendido entre 0,425-0,500 mm en un reactor en forma de U. Se utilizó el equipo descrito en el anterior apartado 3.3.2.2. Las muestras se sometieron previamente al tratamiento de activación descrito en el apartado 3.3. Al final de la activación, la mezcla reductora se sustituyó por inerte ( $N_2$ ) y se enfrió hasta 333 K, temperatura de quimisorción seleccionada de acuerdo a la bibliografía [17, 19]. Esta etapa de limpieza permite la eliminación de cantidades residuales y reactivas de  $H_2$  adsorbido en la superficie de la muestra. Una vez alcanzada y estabilizada la temperatura de quimisorción, el flujo de inerte ( $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ) se sustituyó por otro de una mezcla al 0,1 % v/v de  $N_2O/N_2$  y se realizó el análisis de los gases desprendidos. La presión en la cámara del espectrómetro de masas fue de  $1,0 \cdot 10^{-4}$  Pa. En este caso, la señal  $m/z = 28$  procedente del  $N_2$  se empleó para relativizar las intensidades de los diferentes fragmentos  $m/z$ . El consumo de  $N_2O$  se siguió mediante la señal de un trazador (0,1 % v/v Ar) presente en la mezcla utilizada para realizar las medidas de quimisorción. El retraso sufrido por el frente de  $N_2O$  es producido por la

descomposición de éste en los átomos superficiales de cobre. Dado que el perfil típico de las curvas se desviaba en cierta medida de una función escalón ideal, el procedimiento de cuantificación requirió la determinación del perfil del catalizador totalmente oxidado, y por tanto, inerte frente al  $N_2O$  (Figura 3.7.). Este perfil de referencia contempla el retraso sufrido por el frente de  $N_2O$  debido al volumen muerto del sistema (tuberías y lecho catalítico) así como la desviación fluidodinámica respecto del flujo pistón. La substracción de ambas curvas y la integración en el tiempo nos proporciona la cantidad de  $N_2O$  consumido:

$$mmolesN_2O = \int_{t_1}^{t_2} mN_2O(t) \cdot dt \quad (\text{Ec. 3.14.})$$

donde  $mN_2O$  es el caudal molar instantáneo de  $N_2O$ . La cantidad de cobre expuesto (área superficial del cobre) se obtuvo asumiendo una estequiometría  $N_2O/Cu = 0,5$  (recubrimiento total de cobre según la Ec. 3.14., empleándose un valor de  $1,46 \cdot 10^{19}$  átomos  $Cu \cdot m^2$ , como densidad superficial promedio del cobre metálico.



**Figura 3.7.** Perfiles de un experimento de quimisorción típico: perfil del catalizador reducido y perfil de referencia (catalizador oxidado).

### 3.3.4.2. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y Espectroscopia Auger (AES)

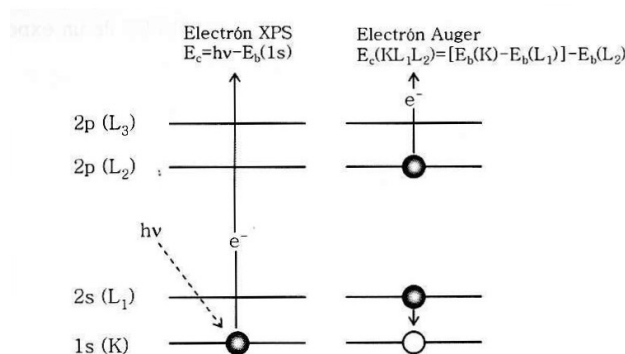
Esta técnica se emplea para caracterizar la superficie de los diferentes catalizadores, activados y usados. Analizando los espectros XPS obtenidos puede conocerse la composición superficial de la muestra analizada, las relaciones atómicas superficiales, los diferentes estados de oxidación de los elementos presentes en el

catalizador objeto de estudio y la proporción relativa entre las distintas especies de un mismo elemento (análisis semicuantitativo).

Los **aspectos teóricos** ha considerar en esta técnica se fundamentan en el efecto fotoeléctrico (Figura 3.8.). Cuando una muestra se irradia con un haz de rayos X, al poseer éstos una elevada energía, arrancan electrones de los niveles internos de los átomos de la muestra. Aquellos electrones cuya energía de ligadura sea inferior a la energía contenida en los rayos X de excitación serán emitidos con un cierto valor de energía cinética que debe cumplir la ecuación del efecto fotoeléctrico:

$$E_c = h\nu - E_b - \Phi \quad (\text{Ec. 3.11.})$$

donde  $E_c$  es la energía cinética del electrón emitido,  $h\nu$  corresponde a la energía de excitación,  $E_b$  es la energía de ligadura del electrón excitado y  $\Phi$  es la función de trabajo del espectrómetro.



**Figura 3.8.** Efecto fotoeléctrico y posterior proceso Auger [8].

En un espectro XPS se representa la intensidad de flujo de electrones emitidos por la muestra en función de su energía cinética o, más frecuentemente, frente a la energía de ligadura de los mismos. Una vez se ha producido la emisión del fotoelectrón, el átomo ionizado debe relajarse. Esta relajación se puede producir por el efecto de relajación *Auger* (Figura 3.8.). Este proceso consiste en la pérdida del exceso de energía por la emisión de otro electrón (electrón *Auger*). La energía cinética de dicho electrón corresponde a la diferencia entre la energía liberada durante la relajación del ión excitado  $[E_b(K) - E_b(L_1)]$  y la energía necesaria para extraer el segundo electrón

[Eb(L2)]. El hecho de no depender de la energía de la fuente de excitación ( $h\nu$ ) sino de las diferencias de energías de ligadura entre los niveles implicados, permite la discriminación de los picos Auger de los fotoelectrónicos. Aunque un fotón de rayos X puede penetrar y excitar fotoelectrones hasta una profundidad de varios cientos de nanómetros, solamente los fotoelectrones procedentes de las capas más externas tienen oportunidad de escapar del material y de ser finalmente detectados y medidos.

La mayoría de las determinaciones XPS de muestras sólidas generan información útil sólo hasta una profundidad de 2-3 nm desde la superficie del material, aspecto de gran importancia para el estudio superficial de catalizadores.

Las energías de ligadura de los electrones internos se ven afectadas por los electrones de valencia y, consecuentemente, por el entorno químico del átomo. Cuando se cambia la distribución atómica que rodea a un átomo sometido a la excitación, se altera el ambiente de carga local en ese sitio atómico. A su vez, tal cambio se refleja como una variación en la energía de ligadura de todos los electrones de ese átomo en particular. De esta manera, no sólo los electrones de valencia, sino también las energías de ligadura de los electrones internos experimentan un desplazamiento característico. Estos desplazamientos resultan inherentes a las especies químicas implicadas y constituyen la base de la aplicación químico-analítica de la técnica XPS. En el sentido más simple, los desplazamientos de las líneas fotoelectrónicas en los espectros XPS reflejan el aumento de las energías de ligadura a medida que el estado de oxidación se hace más positivo. Por tanto, la técnica XPS permite identificar las especies presentes en una muestra, su estado de oxidación y su entorno químico. Desde el punto de vista cuantitativo, la intensidad de una línea fotoelectrónica es proporcional no sólo a la sección eficaz fotoelectrónica de un elemento en particular, sino también al número de átomos de ese elemento presentes en la muestra. Teniendo en cuenta el factor de respuesta característico de cada átomo, la señal de XPS se puede utilizar para determinación cuantitativa de especies químicas en superficie.

Un problema específico del análisis de catalizadores no metálicos es el efecto de carga de la muestra como resultado de la emisión continua de electrones en muestras

poco conductoras. Así, la muestra se carga positivamente y las energías de ligadura observadas se desplazan a valores más altos. Bajo la hipótesis de que el efecto de carga es homogéneo en toda la muestra, y por tanto que todos los picos XPS deben estar desplazados un mismo valor, el problema se resuelve con el uso de un patrón interno. Es habitual tomar como tal la energía de ligadura de los electrones 1s del carbono ( $E_b = 284,6$  eV) procedentes de los hidrocarburos ambientales adsorbidos, aunque también se pueden elegir otras referencias.

El equipo utilizado para analizar los catalizadores activados y usados tras reacción es un **espectrómetro** VG ESCALAB 200R (VG-Scientific) provisto de un analizador de electrones semiesférico, cinco detectores tipo *channeltron* y una fuente de emisión de rayos X de doble ánodo, Mg ( $K_\alpha = 1253,6$  eV) y Al ( $K_\alpha = 1486,6$  eV), que opera a 12 kV y 10 mA, la presión de trabajo en la cámara de análisis se sitúa alrededor de  $7 \cdot 10^{-7}$  Pa.

En cuanto al **procedimiento experimental**, las muestras, en forma de polvo, se colocan en un portamuestras cilíndrico de cobre (8 mm de diámetro y 1 mm de altura). Mediante un disco de teflón la muestra se somete a presión a fin de proporcionar una superficie plana y homogénea. Además, de esta forma se evita el arrastre de material en la etapa de desgasificación. Posteriormente, el portamuestras se introduce en la cámara de pretratamiento, donde se realiza el acondicionamiento de la muestra. El tratamiento aplicado a las muestras fue en general una desgasificación a temperatura ambiente, y en el caso de los catalizadores activados y pasivados, posteriormente se les sometió a una etapa consistente en un pulso de  $H_2$  a 573 K durante 15 minutos, con el fin de eliminar la capa de óxido superficial formada tras la pasivación del catalizador tras su activación. Por último, la muestra se transfirió a la cámara de análisis. El registro de espectros fue realizado con una energía de paso de 50 eV, acumulando espectros hasta conseguir una buena relación señal/ruido. Se utilizó la energía de ligadura del nivel C 1s (284,6 eV) como referencia para compensar los desplazamientos de los espectros por el efecto de carga. En todos los casos el pico XPS se resuelve en varias componentes y cada componente se ajusta a la curva experimental, con una

combinación lineal de curvas lorentzianas y gaussianas en proporciones variables, mediante el programa informático de tratamiento de espectros XPSPEAK 4.0. La determinación cuantitativa de los elementos en superficie se obtiene a partir de las relaciones de intensidades, normalizadas mediante los factores de sensibilidad atómica de Wagner [20], según la ecuación:

$$\frac{M_1}{M_2} = \frac{\left[ \frac{I_1}{N_1 F_1} \right]}{\left[ \frac{I_2}{N_2 F_2} \right]} \cdot f(E_1, E_2) \quad (\text{Ec. 3.12.})$$

donde  $I_i$  es el área del pico,  $N_i$  corresponde al número de acumulaciones del espectro y  $F_i$  al factor de sensibilidad. La función  $f(E_1, E_2)$  corrige la eficacia del detector cuando la diferencia de energías cinéticas de los fotoelectrones de los elementos es importante. Para este trabajo de investigación se ha tomado la función  $(E_1/E_2)^{1/2}$  [20]. Hay que indicar aquí que en el cálculo de las relaciones atómicas superficiales Cu/M se han incluido los picos satélites característicos asociados a la presencia de especies  $\text{Cu}^{2+}$  en el nivel electrónico  $\text{Cu}2p$ , cuando los haya, para la medida de las áreas, aunque dichos picos no tengan significado físico [21].

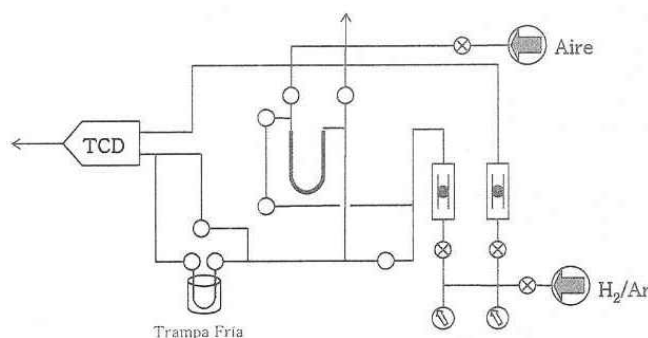
#### 3.3.4.3. Desorción a Temperatura Programada de amoniaco (TPD - $\text{NH}_3$ )

Estas medidas fueron llevadas a cabo para analizar la acidez superficial de los catalizadores, así como para determinar el número de centros ácidos y su fortaleza.

En un experimento típico de desorción a temperatura programada se hace circular una corriente de  $\text{NH}_3$  por la muestra a la vez que la temperatura se incrementa de forma controlada. La cantidad de gas desprendido durante la desorción es seguida con un detector de conductividad térmica (TCD). La representación de la cantidad total de gas desprendido frente a la temperatura origina el correspondiente perfil de acidez.

Para realizar las medidas de TPD- $\text{NH}_3$  se utilizó un equipo semiautomático *Micromeritics TPD/TPR 2900*. En la Figura 3.9. se muestra el diseño y diagrama de flujo del mismo. Respecto al **procedimiento experimental**, se cargaron 50 mg de muestra,

con un tamaño de partícula comprendido entre 0,425-0,500 mm en un reactor en forma de U. Las muestras se sometieron previamente al tratamiento de activación descrito en el apartado 3.3. Al final de la activación, la mezcla reductora se sustituyó por inerte (50 mL·min<sup>-1</sup>) y se enfrió hasta 473 K, temperatura a la que se realizó una etapa de limpieza durante 30 minutos, con el fin de eliminar cantidades residuales y reactivas de H<sub>2</sub> adsorbido en la superficie de la muestra. Posteriormente, se enfrió hasta 383 K y una vez alcanzada dicha temperatura, comenzó la etapa de adsorción de amoníaco, haciendo pasar una mezcla al 5 % v/v de NH<sub>3</sub>/He (50 mL·min<sup>-1</sup>) durante 30 minutos. A continuación, se sustituyó la corriente de mezcla anterior por un flujo de inerte para eliminar el amoníaco fisisorbido de la superficie del catalizador durante 30 minutos. Finalmente, se procedió con la etapa de desorción de amoníaco en el flujo de inerte, hasta alcanzar una temperatura de 1073 K, con una velocidad de calentamiento de 10 K·min<sup>-1</sup>.



**Figura 3.9.** Esquema del equipo Micromeritics TPD/TPR 2900.

Una vez obtenidos los perfiles de desorción, se llevó a cabo la integración de las áreas y mediante el empleo de la correspondiente **recta de calibrado** se procedió a la determinación de la cantidad total de NH<sub>3</sub> desorbido por gramo de catalizador.



### 3.4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] C.W. Chiu, M.A. Dasari, G.J. Suppes, W.R. Sutterlin, *Aiche Journal* 52 (2006) 3543-3548.
- [2] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, *Química Analítica*, McGraw-Hill, 1995.
- [3] E. Scholz, *Karl Fisher titration. Determination of water*, Springer, Berlin, 1984.
- [4] A. Felgner, R. Schlink, P. Kirschenbühler, B. Faas, H.D. Isengard, *Food Chemistry* 106 (2008) 1379-1384.
- [5] F.L. Holmes, *Isis* 54 (1963) 50-81.
- [6] R. Fernandez-Ruiz, J. Capmany, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 16 (2001) 867-869.
- [7] J.T. Watson, O.D. Sparkman, *Introduction to Mass Spectrometry*, 4<sup>a</sup> ed., Wiley, 1986.
- [8] M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*, 1<sup>a</sup> ed., Madrid- C.S.I.C., 2003.
- [9] R. Jenkins, R.L. Snyder, *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*, John Wiley & Sons Inc., New York 1996.
- [10] G. Perego, *Catalysis Today* 41 (1998) 251-259.
- [11] B.E. Warre, *X-ray diffraction*, 1969.
- [12] C.J. Keattch, D. Dollimore, *An introduction to thermogravimetry* 2nd ed., Heyden and Son Ltd, London, New York 1975.
- [13] J.L. Falconer, J.A. Schwarz, *Catalysis Review* 25 (1983) 141-227.
- [14] P. Malet, A. Caballero, *Journal of the Chemical Society. Faraday transactions I* 84 (1988) 2369 - 2375.
- [15] D.A. Monti, A. Baiker, *Journal of Catalysis* 83 (1983) 323-335.
- [16] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* 62 (1940) 1723-1732.
- [17] G.C. Chinchén, C.M. Hay, H.D. Vandervell, K.C. Waugh, *Journal of Catalysis* 103 (1987) 79-86.
- [18] R.M. Dell, F.S. Stone, P.F. Tiley, *Transactions of the Faraday Society* 49 (1953) 195-201.
- [19] S. Sato, R. Takahashi, T. Sodesawa, K.I. Yuma, Y. Obata, *Journal of Catalysis* 196 (2000) 195-199.
- [20] C.D. Wagner, *Photon, Electron, and Ion Probes of Polymer Structure and Properties, Identification of Chemical States by Spectral Features in X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, American Chemical Society, Washington, D. C., 1981, pp. 203-219.
- [21] J.L.G. Fierro, I. Melián-Cabrera, M. López Granados, *Journal of Catalysis* 210 (2002) 273-284.
- [22] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 296 (2008) 47-53.

## EXPERIMENTAL

---

**CHAPTER 4.**  
**Glycerol dehydration and**  
**hydrogenolysis with Cu-ZnO catalysts.**  
**Deactivation causes in hydrogenolysis**



4.1. Introduction.....	99
4.2. Cu-ZnO catalysts preparation. ....	101
4.3. Characterization of the catalysts. ....	103
4.3.1. Characterización of Cu-ZnO precursors and activation process study.....	103
4.3.2. Characterization of activated Cu-ZnO catalysts. ....	110
4.4. Glycerol dehydration reaction to acetol. ....	118
4.4.1. Catalytic activity measurements.....	118
4.4.2. Discussion. ....	122
4.5. Glycerol hydrogenolysis reaction to 1,2-PDO. ....	127
4.5.1. Parametric study of the reaction conditions. ....	127
4.5.2. Catalytic activity measurements and reusability tests. ....	130
4.5.3. Characterization of used catalysts.....	134
4.5.4. Catalytic activity and structure correlation. ....	143
4.5.5. Deactivation causes. ....	144
4.6. Conclusions. ....	148
4.7. Bibliography.....	150



A serie of **Cu-ZnO catalysts**, varying the Cu/Zn atomic ratio have been studied in this chapter. The chapter starts with a brief introduction about studies of the Cu-ZnO systems reported in the literature, followed by the preparation procedure of the catalysts. Then, an exhaustive characterization of the catalytic precursors and activated catalysts as well as the study of the calcination and reduction process are detailed. Following with the catalytic activity measurements in the first step of the hydrogenolysis reaction, the glycerol dehydration to acetol under reactive distillation and continuing with the study of the hydrogenolysis reaction to 1,2-PDO in a batch system.

The stability of the most active catalyst in the glycerol hydrogenolysis is studied by its reutilization in successive runs of reaction along with an intensive study about the catalyst deactivation by characterization of used catalysts, including the chemical analysis of the reaction liquid medium to clarify if the copper, the zinc or both species are leached.

## 4.1. INTRODUCTION

The Cu-ZnO catalysts are very interesting to study in the glycerol hydrogenolysis reaction, since it is a well known system which has been used for several years in reactions such as methanol synthesis [1-7], water gas shift [7-11] and steam reforming of methanol [12-16]. Moreover, considering the reported literature described in the Introduction chapter, copper based catalysts seems to be the most promising systems to obtain 1,2-PDO. In this sense, specifically the Cu-ZnO catalysts have shown a good behaviour. Wang *et al.* [17, 18] studied a serie of coprecipitated Cu-ZnO varying the Cu:Zn atomic ratio in the glycerol hydrogenolysis at 473 K, 4.2 MPa of hydrogen pressure and 12 hours of reaction time. They found the Cu:Zn = 50:50 showed the best catalytic performance (23 % conversion and 84 % 1,2-PDO selectivity). They concluded a reasonable amount of ZnO is needed for high conversion of glycerol and suggested a bifunctional reaction pathways including glycerol dehydration to acetol and glycidol intermediates on acidic ZnO surfaces,

followed by their hydrogenation on metallic Cu surface species. Balaraju *et al.* [19] confirmed the proposed mechanism and found the Cu:Zn = 50:50 coprecipitated catalyst the most active under 2 MPa of hydrogen pressure and 16 hours of reaction time (37 % conversion and 92 % 1,2-PDO selectivity). Nevertheless, several questions are still unclear such as which is the relevance of dehydration step, the relevance of the preparation method and their influence on the dehydration and hydrogenolysis of glycerol and why this is the optimum chemical composition.

To cover all these topics it is necessary to remain in mind, as was explained in the Introduction section, the controversy existing nowadays about the mechanism of the reaction, which are the intermediate products and the possible besides reactions. In any case, it is a complex mechanism involving some other secondary reactions which make decrease the selectivity toward the desired product, 1,2-PDO. Because of that, this chapter has been divided into several sections taking into account the mechanism of the reaction proposed by Suppes *et al.* [20] in two steps, in which the first one is the determinant step consisting in the glycerol dehydration to acetol as intermediate, followed by their hydrogenation to 1,2-PDO in the second step (see section 1.2.2.1.). Suppes *et al.* [20] proposed the glycerol dehydration to acetol in absence of hydrogen by a reactive distillation technique in presence of heterogeneous catalysts. This system is attractive since acetol (bp 413 K) and water (bp 373 K) are considerably more volatile than glycerol (bp 563 K). They can be simultaneously removed from reaction mixture decreasing the possible degradation of acetol under operation conditions. These authors found that the best catalyst was copper-chromite with a glycerol conversion of 82 % and an acetol selectivity of 80 % under 513 K and 98 kPa (vac). Thus, the Cu-ZnO serie of catalysts is going to be studied in the dehydration of glycerol to acetol to clarify which are the role of Zn and Cu in the dehydration step. The use of a reactive-distillation system is broadly justified because the equilibrium is shifted toward the products to reach high yield to acetol and consequently to 1,2-PDO after reduction step. However, the study of the glycerol

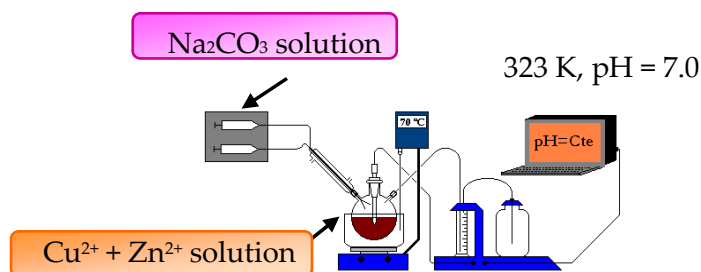


dehydration to acetol under atmospheric pressure has received less attention in the literature.

Once the determinant step is studied, catalysts are performed in the glycerol hydrogenolysis to know if the conclusions extracted from the first step of reaction could be extrapolated to this one. Moreover, it is well known that copper suffers from several deactivation causes such as sintering, surface oxidation and leaching phenomena [21-24]. Despite, a considerably effort has not still carried out regarding the reutilization of this type of catalysts, the characterization of the used catalysts and the study of the deactivation process. So that, it is necessary to establish whether the catalyst deactivation and their causes, along with the possibly regeneration processes.

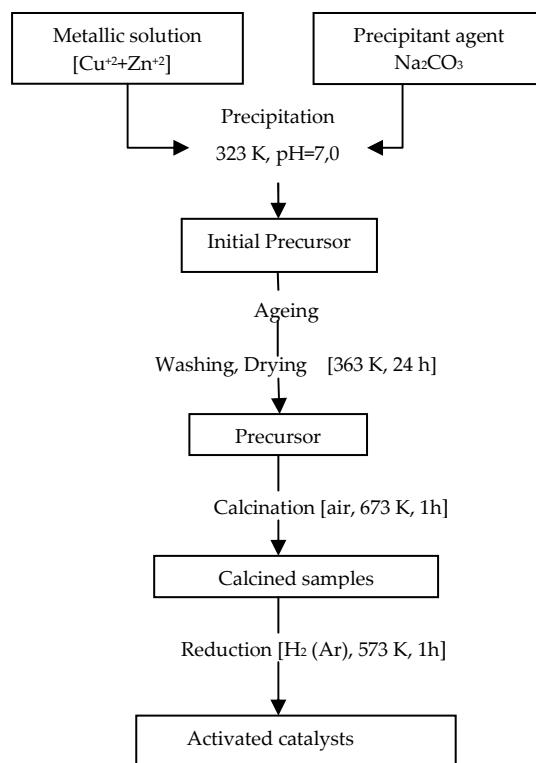
## 4.2. Cu-ZnO CATALYSTS PREPARATION

A serie of Cu-ZnO catalysts were prepared by coprecipitation method [25], with different copper zinc atomic ratios. It is known by applying this methodology it is possible to get a good mixture between both metallic oxides after thermal decomposition. Coprecipitation was performed at 323 K by simultaneous mixing of an aqueous solution of metal nitrates (0.3 M metal nitrate solution, variable atomic ratio of copper to zinc),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (Fluka, 98–100 %) and  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Fluka  $\geq 99$  %) with sodium carbonate (Fluka,  $\geq 99$  %) under conditions of low oversaturation (0.5 M) at constant pH (pH = 7). The addition rate of the precipitant agent ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) was controlled by a pHStato (Metler Toledo DL50) instrument to adjust the desired pH in the mother liquor (Figure 4.1.).



**Figure 4.1.** Scheme of the pHStato for preparing the catalysts.

Figure 4.2. show the steps followed in the coprecipitation method for preparing the Cu-ZnO catalysts.



**Figure 4.2.** Steps in the coprecipitation method for preparing the Cu-ZnO catalysts and the following thermal activation steps.

After complete addition of the solutions, the resulting precipitates were aged under continuous stirring in the mother liquor at 323 K for 4 hours. After cooling, the precipitates were aged at ambient temperature for 12 hours. The suspensions were purged out of the reactor followed by separation of the precipitates from the mother liquor by vacuum filtration. Then, the filters were washed repeatedly with deionized water to remove traces of sodium until the conductivity of the washed water was similar as the clear water (ca. 2  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). Thus obtained precipitates were dried overnight at 363 K and calcined at 673 K (100 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>, O<sub>2</sub>/Ar 20 % v/v) for 1 h ( $\beta$  = 10 K $\cdot$ min<sup>-1</sup>). Previous to reactions, samples were reduced at 573 K (60 mL $\cdot$ min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/Ar 5 % v/v) for 1 h ( $\beta$  = 5 K $\cdot$ min<sup>-1</sup>). Calcination temperature was determined by Evolved Gas Analysis by Mass Spectrometry (EGA-MS) experiments. Reduction temperature

was established by Temperature Programmed Reduction (TPR-H<sub>2</sub>) tests. By this procedure, five bimetallic catalysts were prepared: 6.0Cu-ZnO, 2.5Cu-ZnO, 1.0Cu-ZnO, 0.4Cu-ZnO, 0.2Cu-ZnO (where values indicate the Cu/Zn theoretical atomic ratio) and two monometallic catalysts, Cu and ZnO. Finally, another sample was prepared by physical mixing of pure precursors, Cu and ZnO, and undergone under the same thermal treatment, p2.5Cu-ZnO.

### 4.3. CHARACTERIZATION OF THE CATALYSTS

The main results obtained with regard to the characterization of activated catalysts, as well as the catalytic precursors and activation process is presented in the next section to explain the different catalytic activity observed for each of the Cu-ZnO catalysts.

#### 4.3.1. Caracterización of Cu-ZnO precursors and activation process

The catalytic precursors obtained by coprecipitation method were examined by an elemental chemistry analysis to know if the nitrates elimination has been completed during the precipitation and aging procedure. The results are recorded in the first column of the Table 4.1.

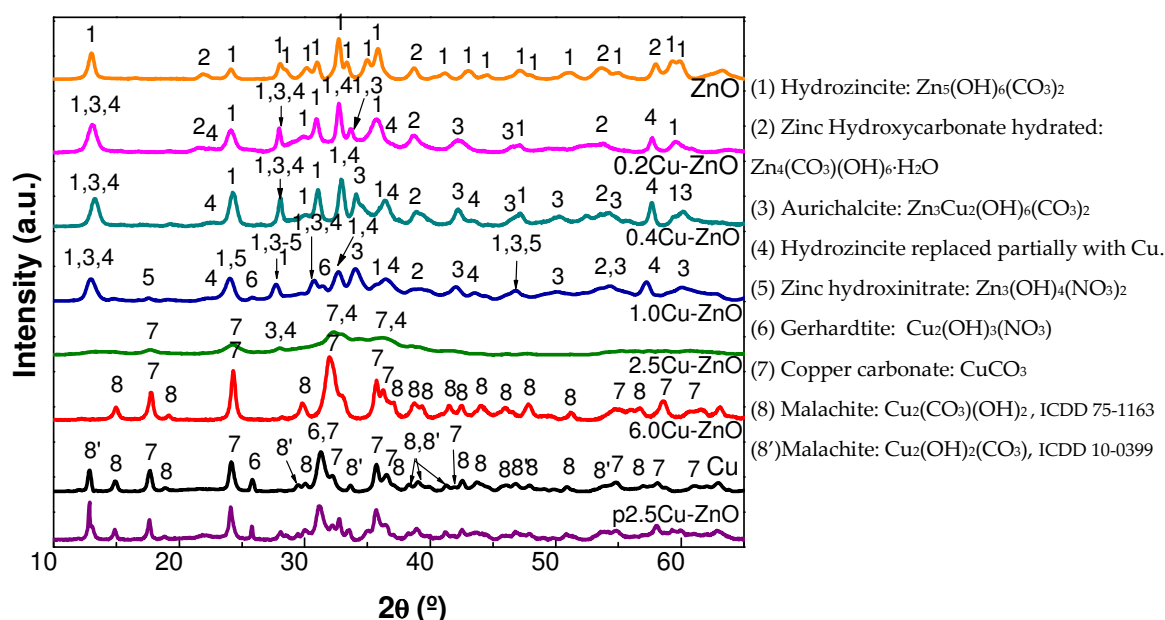
**Table 4.1.** Elemental chemistry and Total Reflection X-Ray analysis of the Cu-ZnO catalytic precursors.

Catalytic precursor	Elemental Analysis (% N)	Cu/Zn ratio by TXRF	Cu/Zn theoretical ratio
ZnO	0.04	0	0
0.2Cu-ZnO	0.04	0.2	0.2
0.4Cu-ZnO	0.04	0.4	0.4
1.0Cu-ZnO	0.30	1.0	1.0
2.5Cu-ZnO	0.02	2.4	2.5
6.0Cu-ZnO	0.04	5.9	6.0
Cu	0.48	-	-
p2.5Cu-ZnO	0.30	1.3	2.5

It can be observed that all coprecipitated samples are nitrate free except 1.0Cu-ZnO and Cu samples, where low nitrogen content (0.30 and 0.48 %, respectively) was identified. The physical mixture sample, p2.5Cu-ZnO, like was expected, presented some nitrates coming from the Cu precursor.

Moreover, these precursor samples were analyzed by the **Total Reflection X-ray Fluorescence (TXRF)** technique to know the experimental content of Cu and Zn in the samples. Cu/Zn atomic ratio experimental values deduced from TXRF analysis which are compiled in the Table 4.1., are similar than Cu/Zn theoretical atomic ratio, confirming that the catalyst compositions prepared by coprecipitation method were the desired.

To identify the crystalline phases of these precursors, **X-Ray diffractograms (XRD)** are displayed in Figure 4.3. The crystalline phases present in Cu-ZnO precursors are quite complex, however the determination of their structure can be useful to understand the genesis of active species in the activated catalysts which are generated after the corresponding calcination and reduction treatments.



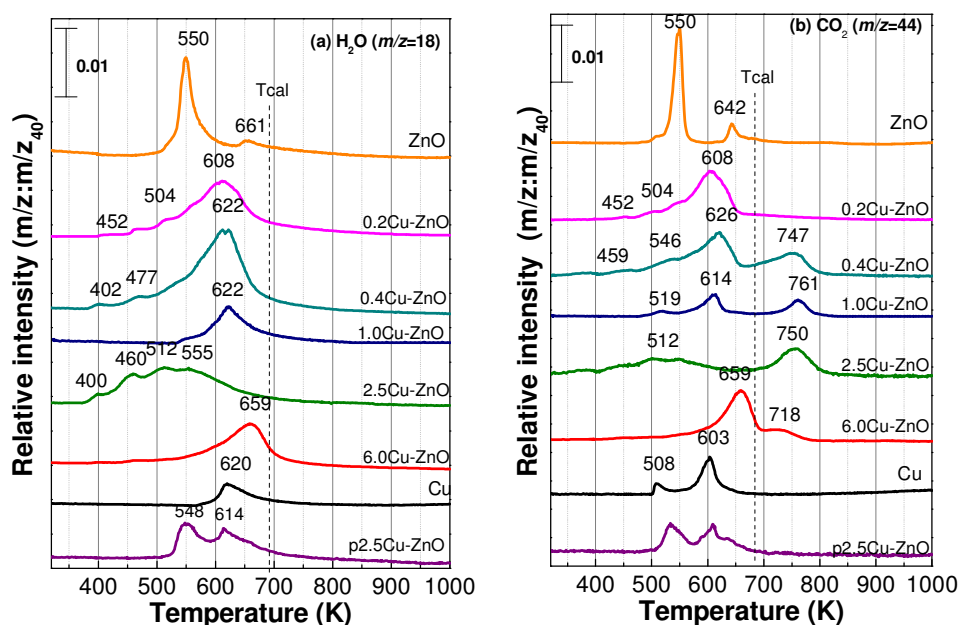
**Figure 4.3.** XRD diffractograms of the Cu-ZnO catalytic precursors.

In general, in samples without or with low and moderate copper content, ZnO, 0.2Cu-ZnO, 0.4Cu-ZnO, 1.0Cu-ZnO, Zn based phases are observed, such as hydrozincite  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  (1, ICDD 72-1100) and zinc hydroxycarbonate hydrated  $\text{Zn}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2, ICDD 03-0787). In 0.2Cu-ZnO, 0.4Cu-ZnO, 1.0Cu-ZnO and 2.5Cu-ZnO aurichalcite  $\text{Cu}_2\text{Zn}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  (3, ICDD 09-0492) and hydrozincite replaced partially with copper  $(\text{Cu,Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  (4, ICDD 38-0152) are observed. Both phases suggest the interaction between copper and zinc species. For 2.5Cu-ZnO sample, besides reflexions of the copper carbonate (7) are identified. It is necessary to emphasize that diffraction peaks in this sample are less sharp than peaks for the rest of precursors suggesting a lower crystallinity. In 6.0Cu-ZnO and Cu samples, phases associated to Cu are detected, copper carbonate  $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2$  (7, ICDD 46-0858) and malachite  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$  (8, ICDD 75-1163). Another malachite phase is observed in Cu sample  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3)$  (8', ICDD 10-0399). In this phase at  $2\theta = 31.2^\circ$  whereas in the first one is located at  $2\theta = 31.7^\circ$ . Concerning to the physical mixture precursor, p2.5Cu-ZnO, diffraction peaks attributed to hydrozincite (1), zinc hydroxycarbonate hydrated (2), copper carbonate (7) and malachite (8) are observed. These phases arise from the monometallic precursors Cu and ZnO used for its preparation. In addition, in the 1.0Cu-ZnO sample hydroxynitrates of zinc  $\text{Zn}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$  (5, ICDD 70-1361) and copper, gerhardtite  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$  (6, ICDD 15-0014) are detected. This last one specie is present in the monometallic Cu sample and p2.5Cu-ZnO. The presence of nitrates species in these samples agrees with the nitrogen detected in the elemental chemistry analysis (see Table 4.1.).

In summary, the phases present in Cu-ZnO precursors agree well with species described in bibliography [18, 25, 26] and are mainly associated to Zn (phases 1, 2 and 5) or Cu (phases 6, 7 and 8), however the presence of aurichalcite (3) and hydrozincite partially replaced with copper (4) are observed in 2.5Cu-ZnO, 1.0Cu-ZnO, 0.4Cu-ZnO and 0.2Cu-ZnO precursors, where the higher or lower crystallinity is relative to their composition. Besides others Cu and Zn mixed compounds non crystalline or with very small crystal size, lower than the detection limit by XRD cannot be ruled out.

Concerning to understand the evolution of samples during calcination and reduction processes a further characterization of samples by EGA-MS, XRD and TPR techniques were carried out.

These precursors have been studied by EGA-MS to understand their transformation when they are submitted to **calcination process**. Mainly, carbonates, nitrates and hydroxyls decomposition will occur during this procedure. The aim is to determinate the calcination temperature to get complete decomposition of the precursor and to generate the corresponding oxides. In the EGA-MS measurements, the monitored fragments were selected according to expected decomposition of nitrates ( $m/z = 46, 30$  and  $14$ ), hydroxyls and adsorbed water ( $m/z = 18, 17$  and  $16$ ) and carbonates ( $m/z = 44, 28$  and  $12$ ). In Figure 4.4. are recorded the relative intensity of  $m/z = 18$  and  $44$  fragments, which represent  $H_2O$  and  $CO_2$  respectively. The  $m/z = 40$  represents Ar, inert gas used like reference. The rest of the mass monitored did not show variations with the increase of calcination temperature, even though the presence of nitrates compounds was confirmed by chemical analysis (Table 4.1.) and XRD (Figure 4.3.). It could be due to their low concentration, less than 0.5 %.



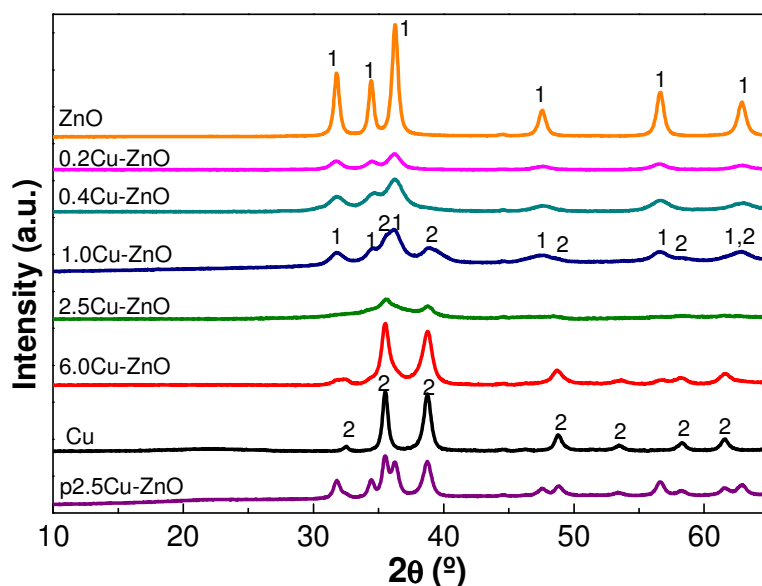
**Figure 4.4.** EGA-MS profiles of Cu-ZnO precursors during the calcination process. (a) H<sub>2</sub>O ( $m/z = 18$ ) and (b) CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44$ ).

The ZnO monometallic precursor presents an intense peak at 550 K and a smaller one around 650 K, both corresponding to a simultaneous emission of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>. It may be associated to the decomposition of hydrozincite ( $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ ) and zinc hydroxycarbonate hydrated ( $\text{Zn}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) phases, respectively, to the correspondent zinc oxides. The concentration of that second phase is low as it can be deduced from the EGA-MS peak intensity. For bimetallic Cu-ZnO precursors three peaks are observed in general. A not well defined peak below 575 K, which is at higher temperature at higher copper concentration and another with maximum at 600–660 K, both correspond to a simultaneous emission of water and carbon dioxide. There is a third peak at 760 K which should be attributed to carbonate decomposition, because a corresponding water peak is not observed. It is necessary to emphasize that 2.5Cu-ZnO precursor presents a different performance in the calcination process, a broad peak below 575 K is observed corresponding to dehydration and decarbonation processes together with the third peak at 750 K due to a decarbonation decomposition. The second peak at around 600–660 K is not observed. In relation with the monometallic Cu precursor, a decarbonation decomposition at 508 K and a hydroxycarbonate decomposition between 603–620 K are observed. The physical mixture precursor p2.5Cu-ZnO profile is a combination of the monometallic precursors.

To summarize, from the EGA-MS profiles of precursors can be deduced that the required temperature to guarantee the complete decomposition of carbonates and hydroxycarbonates is 773 K. However, samples are calcined at 673 K (see dashed line in Figure 4.4.) with the purpose of do not apply a high calcination temperature and to avoid the oversinterization of catalysts, which could generate a catalyst with lower surface area and consequently, a poor catalytic activity.

Therefore, these hydroxycarbonate precursors decomposed upon calcination at 673 K during 1 hour to form the corresponding metal oxides have been studied by **XRD diffraction**. Their diffraction patterns are compiled in Figure 4.5. In the calcined samples without or with low copper content, ZnO, 0.2Cu-ZnO and 0.4Cu-ZnO the

unique crystalline phase observed is the zinc oxide, ZnO (1, ICDD 79-2205), with main reflections at  $2\theta = 31.8^\circ$ ,  $34.4^\circ$  and  $36.2^\circ$ . In the 1.0Cu-ZnO calcined sample, the diffraction peaks are attributed to ZnO and CuO (2, ICDD 80-0076, main reflections at  $2\theta = 35.7^\circ$ ,  $38.9^\circ$  and  $48.8^\circ$ ) individual oxides. By the contrary, the calcined samples with high copper content, 2.5Cu-ZnO, 6.0Cu-ZnO and Cu, show diffraction peaks associated with CuO (2). The physical mixture sample, p2.5Cu-ZnO presents CuO and ZnO phases as it was expected.

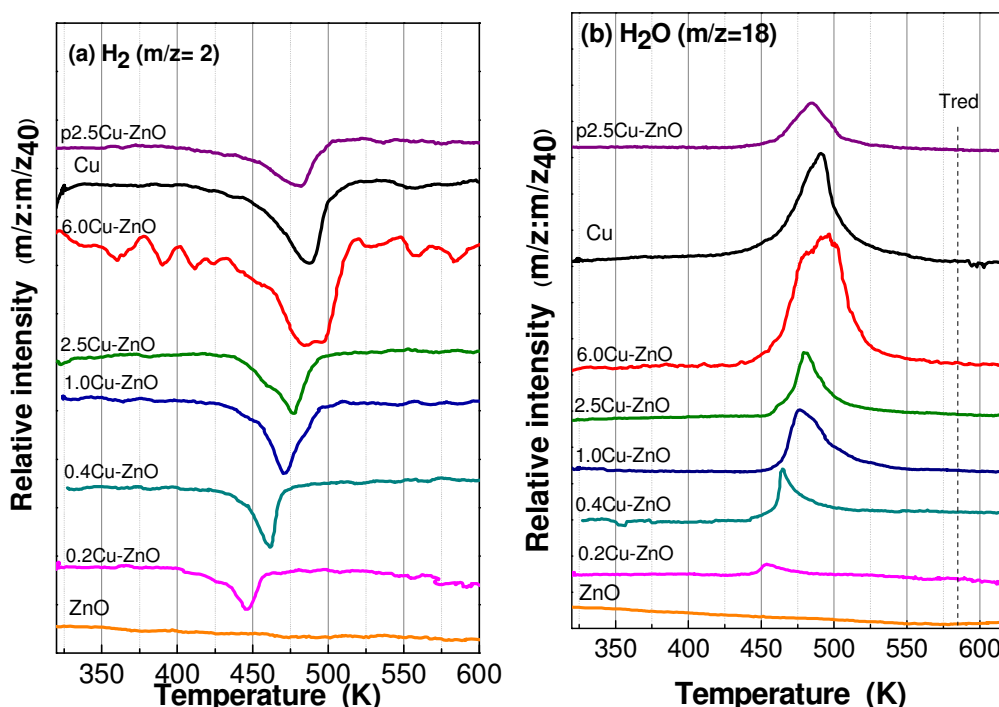


**Figure 4.5.** XRD diffractograms of the Cu-ZnO calcined samples: (1) ZnO; (2) CuO.

The carbonate phases are not present in any calcined sample, though the calcination temperature was not as high as the required to guarantee the carbonate decomposition (see Figure 4.4.). This observation suggests that carbonates should be an amorphous phase. In summary, though some Cu and Zn mixture phases were identified by XRD of the Cu-ZnO precursors after the calcination process no mixed oxides have been detected. However, the presence of Cu and Zn mixed oxides non crystalline or with very small crystalline cannot be ruled out.



The reducibility of the calcined samples has been studied by TPR-H<sub>2</sub> to understand their transformation during the **reduction procedure**. The objective of this study is to determinate the required temperature to get complete reduction of the calcined samples for generating the metallic copper. The monitored fragments were selected in this case concerning to H<sub>2</sub> consume ( $m/z = 2$ ) and evolved water ( $m/z = 18$ ). The fragment  $m/z = 44$  was also monitored because the calcination temperature, 673 K, was lower than the required to complete carbonates decomposition (not shown here). The profiles of  $m/z = 18$  and 2 fragments relative to  $m/z = 40$  (representative of Ar, inert gas used like reference) are displayed in Figure 4.6.



**Figure 4.6.** TPR-H<sub>2</sub> profiles of calcined Cu-ZnO samples. (a) H<sub>2</sub> ( $m/z = 2$ ), (b) H<sub>2</sub>O ( $m/z = 18$ ).

ZnO calcined sample does not show any reduction peak as expected, since in the literature is described the ZnO reduction at very high temperature, 1200 K [27]. So that, it can be assumed that the peaks of evolved water and hydrogen consumption are associated uniquely with the reduction of copper species in the samples. The bimetallic and Cu calcined samples show a reduction peak at 425–525 K for hydrogen

consumption and at 450–550 K for evolved water, the reduction maximum shifted to lower temperatures with the decrease of copper concentration. This last performance suggests that the presence of Zn favours the reducibility of Cu, indicating a close contact between Cu and Zn oxides as described in the literature [18].

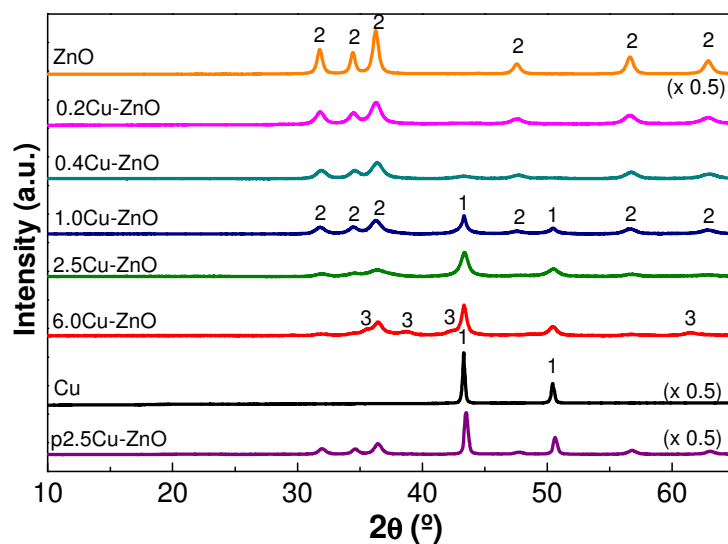
On the other hand, all bimetallic samples present a small peak around 475 K for  $m/z = 44$ , suggesting the simultaneous evolved of  $\text{CO}_2$  with the water produced during reduction process and indicating the complete decomposition of carbonates remained after the calcination. In any case, the activation temperature to reduce the copper species to metallic copper is selected at 573 K for 1 hour. Finally, to check the complete carbonate decomposition after activating the catalysts, an experiment of EGA-MS of the activated catalyst was carried out. Not carbonates were detected (data are not shown), therefore the activated samples are carbonate free after the reduction process.

#### 4.3.2. Characterization of activated Cu-ZnO catalysts

Once the activation procedure of the Cu-ZnO precursors have been studied and the calcination and reduction temperature have been selected, these activated samples were characterized by different techniques such as XRD,  $\text{N}_2$  isotherms,  $\text{N}_2\text{O}$  chemisorption and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Auger Spectroscopy (AES).

The **XRD diffractograms of the catalysts after reduction** under 5 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$  at 573 K during 1 h and passivated are recorded in Figure 4.7. The activated bimetallic samples present diffractions peaks attributed to metallic Cu phase (1, ICDD 01-1242) with reflexions at  $2\theta = 43.5^\circ$ ,  $50.8^\circ$  and  $74.4^\circ$  and ZnO phase (2). In the bimetallic samples with higher copper content, 6.0Cu-ZnO and 2.5Cu-ZnO, peaks associated with the  $\text{Cu}_2\text{O}$  phase (3, ICDD 75-1531) with reflexions at  $2\theta = 36.6^\circ$ ,  $42.5^\circ$  and  $61.5^\circ$ , can be identified. The presence of  $\text{Cu}_2\text{O}$  phase cannot be associated to the passivation process carried out previous to the characterization, because this would not explain its absence on lower and moderate copper content catalysts. In any case, the specific

diffraction peaks of CuO phase (at  $2\theta = 35.7^\circ$ ,  $38.9^\circ$  and  $48.8^\circ$ ) have disappeared for all the samples. It is also necessary to stress that the intensity of the peaks of the bimetallic coprecipitated samples are lower than the corresponding to the monometallic or physical samples (see the 0.5 factor in Figure 4.7.).



**Figure 4.7.** XRD diffractograms of activated Cu-ZnO catalysts: (1) Cu; (2) ZnO; (3) Cu<sub>2</sub>O.

Concerning to **crystal size calculations** by applying the Scherrer equation, values are compiled in Table 4.2.

**Table 4.2.** Particle sizes of the Cu and ZnO phases of the activated Cu-ZnO catalysts determined by XRD data.

Catalysts	Crystal size (nm)		
	Cu ( $2\theta = 43.5^\circ$ )	Cu <sub>2</sub> O ( $2\theta = 36.6^\circ$ )	ZnO ( $2\theta = 47.5^\circ$ )
ZnO	-		13.7
0.2Cu-ZnO	-		8.9
0.4Cu-ZnO	5.4		8.2
1.0Cu-ZnO	10.7		8.3
2.5Cu-ZnO	11.2		7.0
6.0Cu-ZnO	10.7	2.7	3.0
Cu	38.8		-
p2.5Cu-ZnO	27.2		11.9

Metallic Cu particles are not determined for lowest copper concentration catalyst, 0.2Cu-ZnO. For 0.4Cu-ZnO catalyst are very small (5.4 nm), being between 10.5 - 11.2 nm for the rest of the bimetallic samples. The monometallic sample Cu and the sample prepared by physical mixture, p2.5Cu-ZnO, showed the highest crystal size (38.8 and 27.2 nm, respectively), confirming that the presence of ZnO in close contact with the Cu favours the formation of smaller Cu crystallites [18]. In relation to the crystal size for ZnO, it is slightly decreasing with the decrease of zinc concentration, from 8.9 nm to 3.0 nm, being higher for the physical mixture sample (11.9 nm).

The **textural properties of the Cu-ZnO activated samples** were evaluated from the nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K (not shown here). According to the IUPAC classification, the isotherms of the different samples are of type IV which is characteristic of the presence of mesoporous. All hysteresis loops belong to type H3, which is characteristic of aggregated particles in sheet form to give split porous. Concerning to the **surface area**, values are included in Table 4.3.

**Table 4.3.** Physicochemical properties of the Cu-ZnO activated catalysts and Cu exposed on the surface.

Catalysts	BET area (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Pore diameter (nm)	Pore volume (cm <sup>3</sup> ·g)	Cu surface (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
ZnO	33.6	31.1	0.261	-
0.2Cu-ZnO	62.3	33.9	0.342	18.0
0.4Cu-ZnO	71.0	33.4	0.442	13.8
1.0Cu-ZnO	71.6	40.3	0.388	13.6
2.5Cu-ZnO	46.6	41.0	0.256	18.6
6.0Cu-ZnO	38.8	40.0	0.133	5.9
Cu	< 1	-	0.013	≈ 0
p2.5Cu-ZnO	16.0	32.8	0.108	≈ 0

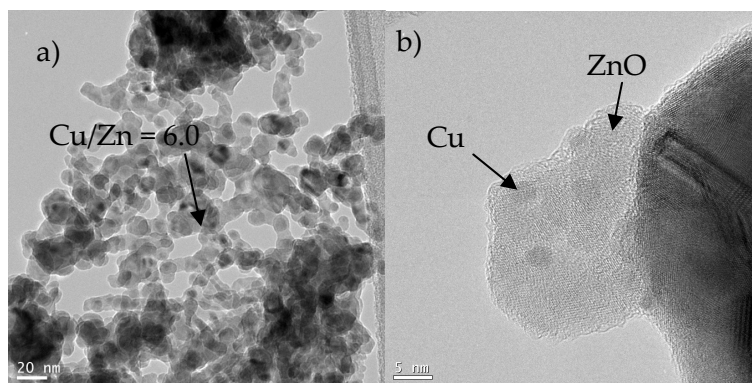
The ZnO monometallic sample presents a value of 33.6 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. When copper is incorporated to the bimetallic catalysts, an increase of S<sub>BET</sub> is observed with the

increase of copper content, reaching a maximum of  $71.0 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  for 1.0Cu-ZnO and 0.4Cu-ZnO samples, decreasing strongly for 2.5Cu-ZnO and 6.0Cu-ZnO catalysts,  $46.6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  and  $38.8 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively. Cu monometallic catalyst shows a surface area very low due to the sinterization produced during activation process ( $< 1 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ). In the case of the sample prepared by physical mixture, the surface area is  $16 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , significantly lower than its corresponding 2.5Cu-ZnO coprecipitated sample, being even the lowest than the corresponding to any sample prepared by the coprecipitation method. In relation with the **pore distribution**, all samples show a component between 30–40 nm diameter and the **pore volume** is increasing with the copper content with a maximum for the 0.4Cu-ZnO catalyst, decreasing for higher copper content.

The determination of the **copper exposed on the surface of the catalysts by  $\text{N}_2\text{O}$  chemisorption** experiments was carried out. Values compiled in the last column of Table 4.3. are closed to zero for Cu monometallic and sample prepared by physical mixture, p2.5Cu-ZnO. In the case of the bimetallic serie, 2.5Cu-ZnO and 0.2Cu-ZnO catalysts show the highest value,  $18.6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  and  $18.0 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , respectively. Those higher values are due to the high copper content for the first sample and the smallest particle size for copper in the last one, both aspects favour the metallic copper surface. For the 0.4Cu-ZnO and 1.0Cu-ZnO samples the copper exposed is lower, close to  $13.0 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , being only  $5.9 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  for the 6.0Cu-ZnO sample.

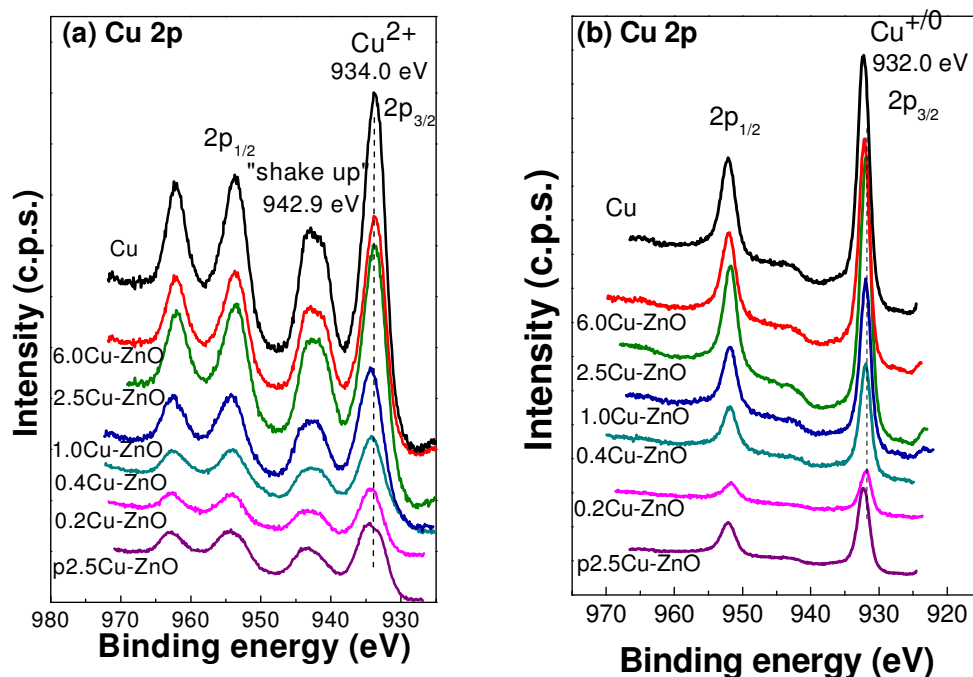
**TEM micrographs** were taken to study the morphology and the size of the copper and zinc particles. **EDXS analysis** was performed to get an idea of the metallic dispersion and homogeneity of the catalysts. It should be noted that it is very difficult to distinguish between Cu and Zn because these elements have almost the same scattering power. An electron micrograph of the activated 6.0Cu-ZnO catalyst can be seen in Figure 4.8.(a). A homogeneous morphology is observed with very small and dispersed round particles of 2-5 nm. For the 1.0Cu-ZnO catalyst small Cu particles

intimately in contact with a well-defined matrix, associated with ZnO are observed (Figure 4.8.(b)). It has been reported in the literature that ZnO particles are often located between Cu particles for these system, thus efficiently preventing the Cu particles from sintering [49-51].



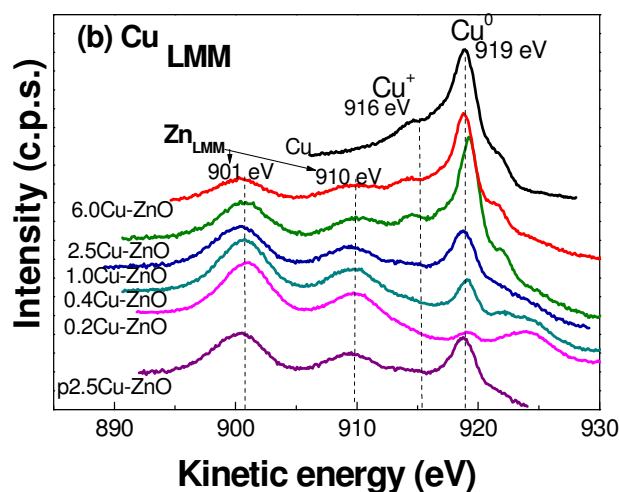
**Figure 4.8.** Electron micrographs of (a) 6.0Cu-ZnO and (b) 1.0Cu-ZnO activated catalysts.

It is well-known that the copper catalysts perform more than one catalytic function according to its chemical state. To gain information of the oxidation state of copper species on the catalyst surface, **XPS and AES** were collected **for passivated and activated Cu-ZnO catalysts**. Moreover, XPS measurements were performed to determine the surface chemical composition of the different catalysts. The Cu2p photoelectron spectra for the passivated samples are displayed in Figure 4.9.(a). A characteristic peak of CuO around 934.0 eV for all passivated bimetallic catalysts is observed which can be associated with the presence of Cu<sup>2+</sup> [5,15,28]. This is supported by the presence of a satellite peak, “shake up” at 942.9 eV. After this measurements, a pretreatment consisting in the exposure to H<sub>2</sub> at 573 K in the XPS prechamber was carried out in order to reduce the oxidation of the surface arise from the passivation. The Cu2p photoelectron spectra for the activated samples are displayed in Figure 4.9.(b). A unique peak at 932.0 eV is observed for all bimetallic coprecipitated and for p2.5Cu-ZnO samples, the absence of the “shake up” peak in this region characteristic of Cu<sup>2+</sup> species indicates the formation of reduced species of Cu<sup>0/+</sup> [5,15,28].



**Figure 4.9.** XPS spectra of core electron Cu 2p of (a) passivated and (b) activated Cu-ZnO catalysts.

Since the binding energies of  $\text{Cu}^0$  and  $\text{Cu}^+$  are not distinguishable on the Cu2p level, the Auger Cu LMM signal was registered as well (Figure 4.10.) to distinguish these two species [28, 29].



**Figure 4.10.** Auger spectra region of activated Cu-ZnO catalysts.

Figure 4.10. shows a broad peak with a maximum of kinetic energy at 919.0 eV, suggesting the presence of  $\text{Cu}^0$  [10-13, 30]. For coprecipitated catalysts with higher copper concentration, there is also a peak at 916 eV, which can be associated with  $\text{Cu}^+$  [10-13, 30]. For all the bimetallic samples there are two peaks at lower kinetic energy (901 and 910 eV) corresponding to the Zn LMM Auger spectral lines. To summarize, the active species of copper are mainly  $\text{Cu}^0$ , however some proportion of  $\text{Cu}^+$  cannot be ruled out. This presence is clearly observed for 2.5Cu-ZnO and 6.0Cu-ZnO samples, which is according to XRD data (presence of  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Figure 4.7.). It suggests a deficient reduction of the copper oxide in these samples.

Table 4.4. compiles the binding energies of the different core levels ( $\text{Cu } 2p_{3/2}$ ,  $\text{O } 1s$  and  $\text{Zn } 2p_{3/2}$ ) for reduced samples. Two peaks for  $\text{O } 1s$  were observed for all reduced bimetallic samples around 530.0 and 532.0 eV, corresponding to the lattice ion  $\text{O}^{2-}$  and hydroxyl or carbonyl species, respectively [31]. Whereas Cu monometallic sample present one peak centered at 533.1 eV. A peak associated to  $\text{Zn}^{2+}$  atoms is observed around 1021.5 eV for all samples [31].

Concerning to the **Cu/Zn surface atomic ratio** included in Table 4.4., values increase with the copper concentration, like expected. However, it is necessary to remark that Cu/Zn surface from XPS data is significant lower than Cu/Zn bulk. This fact suggests that copper is particularly placed inside of the particles, being the outer part richer in zinc oxide. Another possibility to consider is the increase of the copper particles by increasing the copper concentration. Finally, an observation was concerning to the physical mixture sample where atomic relation is significantly lower (0.6) than the expected, according with its composition and with its corresponding sample prepared by coprecipitation (0.9), this result point out the importance of the preparation method.



**Table 4.4.** Binding energies and Cu/Zn atomic ratio of the reduced Cu-ZnO catalysts.

Catalyst	Cu 2 $p_{3/2}$	O 1s	Zn 2 $p_{3/2}$	Cu/Zn at.	
				XPS	TXRF
ZnO	-----	530.0 531.4	1021.5	-----	-----
0.2Cu-ZnO	932.0	530.0 531.8	1021.3	0.1	0.2
0.4Cu-ZnO	932.0	530.2 531.9	1021.5	0.3	0.4
1.0Cu-ZnO	932.0	530.1 531.4	1021.5	0.5	1.0
2.5Cu-ZnO	932.0	530.3 532.1	1021.3	0.9	2.4
6.0Cu-ZnO	932.4	530.4 531.9	1021.8	1.2	5.9
Cu	932.4	533.1	-----	-----	-----
p2.5Cu-ZnO	932.4	530.2 532.2	1021.3	0.6	1.3

Reference C 1s = 284.6 eV; Mg X-ray source  $h\nu$  = 1253.6 eV; Sensibility factor Cu 2 $p_{3/2}$  = 4.2; Sensibility factor Zn 2 $p_{3/2}$  = 4.8.

## 4.4. GLYCEROL DEHYDRATION TO ACETOL

### 4.4.1. Catalytic activity measurements

The catalytic activity tests were performed in the catalytic system described in section 3.2.1. of the chapter 3 (see Figure 3.1.) under the reaction conditions indicated. Previously to catalytic testing, an experiment without catalyst was performed under identical operation conditions, in which not glycerol conversion was observed, uniquely in the distillate a very few amount of glycerol was collected. This was probably due to physical stripping with the nitrogen flow. In general, in all experiments carried out a few amount of glycerol have been found in the distillate together with the reaction products. Thus, it can be assumed that this glycerol amount actually belong to the main reactor more than to the distillate. Since it is irrelevant for the calculations no more commentaries will be mentioned.

In general, after the catalytic reaction, the distillate fraction contains AcOH, 1,2-PDO, EG and H<sub>2</sub>O as reaction products. Other possible liquid reaction products such as methanol, 1,3-PDO, 1-PrOH and 2-PrOH were not detected. The formation of gaseous products like methane and carbon oxides cannot be ruled out.

The catalytic performance of the catalysts is gathered in Table 4.5. This table presents several columns: glycerol conversion, acetol yield and selectivity to the identified individual products (AcOH, 1,2-PDO and EG) and total, expressed in percentage. Moreover, another column is included with the water amount measured in the distillate (mmols). These values could provide valuable information in relation with the formation of unknown products. It is necessary to keep in mind that for each mol of AcOH or 1,2-PDO produced one H<sub>2</sub>O mol is generated as well. In all cases, the water collected in the distillate was greater than the stequiometric amount arises from the identified reaction products, suggesting the formation of some unknown products, probably these unknown products are formed by condensation reactions.

**Table 4.5.** Catalytic behaviour in the glycerol dehydration reaction<sup>a</sup>.

Entry	Catalysts	X <sub>Gly</sub> (%)	Y <sub>AcOH</sub> (%)	Product selectivity (%)				H <sub>2</sub> O <sub>dist</sub> (mmols)
				AcOH	1,2-PDO	EG	Total	
1	ZnO	27	0	0	0	0	0	18.3
2	0.2Cu-ZnO	25	3.7	14.7	2.8	0.2	17.7	96.8
3	0.4Cu-ZnO	27	1.7	6.3	2.6	0.4	9.3	77.8
4	1.0Cu-ZnO	41	3.0	7.4	2.5	0.6	10.5	148.3
5	2.5Cu-ZnO	33	4.8	14.5	4.3	0.4	19.2	203.5
6	6.0Cu-ZnO	23	2.1	9.3	2.5	0.6	12.4	89.3
7	Cu	20	0.9	4.3	1.3	0	5.6	52.2
8	p2.5Cu-ZnO	33	0.5	1.5	0.2	0	1.7	31.4
9	G22 (CuCr) <sup>b</sup>	23	4.2	18.1	4.0	0	22.1	n.d. <sup>d</sup>
10	G22 (CuCr)	11	0.2	1.8	0	0	1.8	n.d. <sup>d</sup>
11	1.0Cu-ZnO <sup>c</sup>	73	8.1	11.1	2.9	1.2	15.2	n.d. <sup>d</sup>

<sup>a</sup> Reaction conditions: glycerol 50 g (543 mmols); catalyst loading 0.5 g (equivalent to 1 wt % in relation to glycerol), reaction temperature 483 K; stirring speed 500 rpm; pressure 90 kPa; purge gas by a N<sub>2</sub> flow of 50 mL·min<sup>-1</sup>; reaction time 1 h. <sup>b</sup> Without activation. <sup>c</sup> Reaction time 3h. <sup>d</sup> Not determined.

The first question that is still not clear in the literature is about if an **activation treatment** is necessary previous to catalytic measurements. An experiment was carried out with the commercial catalyst G22 (labelled as CuCr, Sud Chemie: copper cromite, CuO 20 - < 25 %) without activation (entry 10) a very low glycerol conversion and acetol selectivity were observed comparing with the activated catalysts (entry 9). Thus, from these results it have been demonstrated that activation procedure is essential for catalytic performance under these reaction conditions [17, 20]. Following experiments were carried out with the previously reduced Cu-ZnO serie of catalysts.

The zinc oxide sample (**ZnO, entry 1**) was not selective to the interest products. The only product found in the distillate was water (0.33 g or 18.3 mmols), being the glycerol conversion 27 % (146.6 mmols of glycerol). That means the glycerol is reacting to form those unknown products and water. For the activated sample Zn free (**Cu, entry 7**), AcOH, 1,2-PDO and H<sub>2</sub>O were found in the distillate. The glycerol conversion was 20 % (108.6 mmols of glycerol) and the AcOH yield was 0.9 %. The glycerol conversion for **Cu-ZnO catalysts prepared by coprecipitation with different**

**Cu/Zn ratios** (Cu-ZnO, **entries 2-6**) showed an increase with copper concentration, reaching a maximum of 41 % for 1.0Cu-ZnO catalyst and decreasing for higher copper concentrations. Concerning to AcOH selectivity, for 0.2Cu-ZnO and 2.5Cu-ZnO catalysts was close to 15 %, being lower than 10 % for the other three samples. All bimetallic samples presented similar selectivity to 1,2-PDO than Cu catalyst (entry 7) suggesting that some hydrogen source is available under these reaction conditions. Some authors have described this observation before by reforming of glycerol [32, 33] and will be considered below. It is also interesting to point out a certain selectivity to EG showed for the bimetallic coprecipitated samples, though surprising not methanol was detected, it could explain the slightly mass unbalance, explained below. For the bimetallic coprecipitated samples, the selectivity to unknown products after reaction is lower than for the monometallic samples, but it is still significantly high. In general, the yield to AcOH was quite low, being the highest value 4.8 % for the 2.5Cu-ZnO catalyst (entry 5).

To study the **effect of preparation method** a physical mixture of Cu and Zn oxide precursors with atomic ratio of  $\text{Cu/Zn} = 2.5$  and submitted to the same thermal treatment that the Cu-ZnO serie of catalysts was tested (sample p2.5Cu-ZnO, entry 8). In this case, the glycerol conversion was 33 %, equal than the observed for the 2.5Cu-ZnO catalyst, but the selectivity to the interest products was very low in comparison with its coprecipitated reference (sample 2.5Cu-ZnO, entry 5), being the acetol yield 0.5 %. Consequently, it is clear that the conversion is related with the chemical composition of the catalyst and a close contact between Cu and Zn species is essential for the selectivity to the interest products.

Finally, taking into account the last column containing the **amount of water** collected in the distillate, it is possible to calculate the excess of water formed, like it was mentioned previously. It is possible to use these values with the aim to establish some correlation between the excess of water collected in the distillate and the amount of unknown products present in the reactor after reaction. In general, it is observed that higher amount of water in excess in the distillate is indicative of lower amount of

unknown products, suggesting that formed water could be involved in the unwished reactions and it can react quickly previous its distillation under the reaction conditions.

In order to discriminate whether the high selectivity (or amount) to unknown products found in this study is inherent to the procedure followed in this work or it is due to sample composition, an experiment was performed with a commercial catalyst (G-22), which have been described like very active for other authors under similar conditions [34]. These data are also included in Table 4.5. (**CuCr, entry 9**) where the selectivity to the interest products was slightly higher but the acetol yield was lower (4.2 %) than the corresponding to the best catalyst of the Cu-ZnO serie (4.8 % for 2.5Cu-ZnO, entry 5). Unfortunately, it can be said that the experimental procedure followed to test the catalytic behaviour presents a high selectivity to unknown products (> 80 %). However, the presence of the unknown products is not a limitation to extracting conclusions of catalytic performance of the samples. Moreover, these unknown products are irrelevant for the **mass balance** since it can be calculated taking into account the following expresion: Initial reactor weight (glycerol+catalyst) = distillate weight + final reactor weight (catalyst included). Some experiments shown a slightly lose of weight but in anycase lower than 2 %, suggesting the reproducibility and accuracy of the results.

Finally, a practical and relevant question is to know the **effect of reaction time** in the product selectivity as well as in the amount of unknown products. Another experiment was carried out with the 1.0Cu-ZnO catalyst (entry 11) under the same reaction conditions but the reaction time was 3 hours. The glycerol conversion was 73 % and the acetol yield was 8.1 % (selectivity 11.1 %) vs. to 3.0 % (selectivity 7.4 %) for the same sample after 1 hour of reaction (entry 4), indicating that the selectivity under these reaction conditions is higher. It is clear that the optimization of reaction system is required to reach higher selectivity to interest products and to decrease the unknown products selectivity, thus the differences of catalytic properties will be more obvious. In any case, the conclusions extracted from this work are still valid.

#### 4.4.2. Characterization and activity results discussion

In this section several points are going to be discussed. The main subjects related with the activity in the glycerol dehydration showed by the Cu-ZnO serie of catalysts are discussed, trying to explain questions such as which are the role of Cu and ZnO species and if there is a synergy between both species, the relevance of the activation process and the formation of 1,2-PDO in the absence of H<sub>2</sub>. The main information extracted from the catalysts characterization is presented to clarify these points.

It is assumed a dehydration/hydrogenation mechanism for glycerol hydrogenolysis to produce propanediols, where acetol is the intermediate compound of the reaction. In general, the zinc oxide in Cu-ZnO catalysts is the responsible of dehydration by the glycerol reaction over the acid centres present in its surface. Moreover, the lower crystal size of this phase the higher glycerol conversion in hydrogenolysis reaction has been correlated [19]. However, the **nature of actives centres in the glycerol dehydration reaction** is not so simple. Results from this chapter showed that ZnO monometallic catalyst was active in the glycerol dehydration, nevertheless this sample was not selective to acetol. Moreover, eight molecules of glycerol were converted to form one molecule of water in the distillate. This fact is indicating that unknown products formed with this catalyst should be due to glycerol polymerization. It is reported that dehydration reaction requires the presence of acid sites [17,35] but these centres are also active to glycerol polymerization or condensation of alcohols. Consequently, the selectivity of the Cu-ZnO catalysts towards 1,2-PDO should be associated with the presence of Cu species in the catalyst surface. With the Cu monometallic sample, the glycerol conversion was 20 %. In this case, no ZnO is present in the sample, so that the conversion could not be associated to acid sites in the catalyst surface, though a slightly acidity could be supplied by the Cu<sup>+</sup> presents in this sample. However, the selectivity to the interest product is very low, and consequently the acetol yield. In conclusion, despite metallic copper sites have been described in the bibliography as active centers for

hydrogenation of acetol to propanediols [20, 35, 36], results showed in this chapter suggest the glycerol adsorption takes place on the ZnO surface acid sites where the presence of copper favours the dehydration more than polymerization reaction, thus active and selective catalysts requires both sites.

Therefore, a question about the copper oxidation state is raised related with the **relevance of the activation process**. Bimetallic samples with high and moderate copper content present metallic copper along with Cu<sub>2</sub>O. It is clear that selectivity to interest products (acetol) is related with the presence of copper in the catalysts. When these copper species are Cu<sup>2+</sup> (without reduction) the selectivity is quite low, thus it is necessary to remark the relevance of the activation process by reduction of the catalysts. This is supported by the better catalytic performance of the G22 after reduction catalyst vs. without reduction (1,2-PDO yield of 4.2 % vs. 0.2 %, respectively, Table 4.5.). The importance of the copper oxidation state (Cu<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup> and Cu<sup>0</sup>) in the activity and selectivity deserves a further comment. Cu<sup>2+</sup> species are not very active and selective in the glycerol dehydration to obtain acetol, whereas Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup> are selective to acetol during the dehydration, justifying the requirement of the reduction process. The effect of the presence of Cu<sup>+</sup> is still not clear: (i) it can promote the stabilization of Cu<sup>0</sup> particles preventing its sinterization, therefore increasing the selectivity and (ii) also increasing the acidity of the catalysts favouring the conversion. Which seems more clear is that Cu<sup>0</sup> species are highly selective and their particle size is also relevant to the catalytic properties (see below).

An interesting point to consider is about the needs of a strong interaction, a close contact or only presence of both sites, Cu and ZnO in the catalyst. Any author have reported the presence of **mixed oxide phases** after coprecipitation methodology by urea or sodium carbonate precipitant agents on Cu-ZnO calcined samples [11,12], as in the work presented in this chapter. However, it does not mean that Cu species are not in an intimate contact with ZnO species. It is known that Cu-ZnO catalysts are

active for others reactions such as methanol synthesis, methanol steam reforming and water gas shift reaction, where the close contact between reduced copper and zinc oxide are the responsible of the good catalytic performance. Moreover, in the glycerol hydrogenolysis reaction a good correlation has been observed between microstream and turn over frequency [18]. According with these findings it is reasonable to assume that this close contact between Cu-ZnO is also the responsible of the high selectivity in the glycerol dehydration reaction. In this work, several experimental evidences of this close contact are found by comparing the coprecipitated sample 2.5Cu-ZnO and the physical mixture precursor p2.5Cu-ZnO: (i) XRD data point out a certain interaction between Cu and Zn atoms for the coprecipitated sample because present some Cu and Zn mixed hydroxycarbonates (aurichalcite  $\text{Cu}_2\text{Zn}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  and hydrozincite replaced partially with copper  $(\text{Cu},\text{Zn})_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ , see Figure 4.3). These species show less crystallinity than the physical mixture, where uniquely monometallic hydroxycarbonates were detected. (ii) The Cu-ZnO interaction is indirectly detected and quantified by the shift to the peak in the TPR profiles to lower temperature for coprecipitated sample, suggesting that the presence of ZnO favours the formation of smaller copper particles and thus, the reducibility of Cu (Figure 4.6.); (iii) After reduction of the coprecipitated sample some presence of  $\text{Cu}_2\text{O}$  phase is detected (Figure 4.7.), whereas for the physical mixture sample p2.5Cu-ZnO uniquely metallic Cu is detected. This is also supported by the Auger spectroscopy (Figure 4.9.). The presence of  $\text{Cu}_2\text{O}$  indicates a deficiency in the reduction process as consequence of the strong contact between Cu and Zn species. Regarding the catalytic activity, the glycerol conversion for both samples, 2.5Cu-ZnO and p2.5Cu-ZnO was similar (33 %, see Table 4.5.), whereas selectivity to 1,2-PDO was significantly different. 2.5Cu-ZnO coprecipitated catalyst shown higher selectivity, suggesting that a close contact between Cu and ZnO is beneficial for catalytic performance of dehydration of glycerol. In summary, the close contact between Cu and ZnO is irrelevant for glycerol conversion since it depends on the surface acidity, but it is essential for the selectivity



to acetol. This close contact between Cu and ZnO is also observed in the Cu-ZnO series of catalysts because the mentioned evidences were found in these samples too.

**Copper dispersion** is a key aspect in the glycerol hydrogenolysis to obtain 1,2 PDO [37], thus could be also important in the glycerol dehydration behaviour of the Cu-ZnO samples. To evaluate this characteristic it is necessary to take into account different parameters, such as the specific surface area, the Cu crystal size and the metallic copper exposed on the surface of the Cu-ZnO catalysts. In relation with the specific surface area, this value is higher for catalysts with intermediate composition ( $N_2$  isotherm, see Table 4.3.). Comparing values between the coprecipitated (2.5Cu-ZnO) and the physical mixture sample (p2.5Cu-ZnO) it is observed a lower value for the last one. In relation with the Cu crystal sizes, similar values, about 10 nm, are observed for the Cu-ZnO samples with high and moderate copper concentration, being smaller than 5 nm for samples with low copper content (Table 4.2.). With reference to the coprecipitated and physical mixture samples, the particle sizes of copper species are 11.2 nm and 27.2 nm, respectively. It is clear that coprecipitated samples with lower crystalline size and a close contact between Cu and ZnO generate different physicochemical properties and catalytic behaviour. Another technique from which to obtain information about the metallic dispersion is the TPR- $H_2$ . A shift of the reduction peak on the TPR- $H_2$  profiles (Figure 4.6.) to lower temperature is observed at lower copper concentrations which suggests a higher copper dispersion. This observation is also supported by the  $N_2O$  chemisorption measurements which show the metallic copper exposed is higher at lower composition due to the presence of very small copper particles. It is also high for sample with higher copper content because there is more quantity of copper in the catalyst (Table 4.3.). An idea of the copper dispersion is also given by the Cu/Zn atomic ratio calculated by the XPS measurements (Table 4.4.). This value is increasing with the copper concentration, but it is always lower than the theoretical atomic ratio which suggests that bulk is enriched in copper. In summary, the higher selectivity to acetol showed by the samples with higher copper content is attributed to the presence of metallic Cu and

the absolute amount of the copper exposed on the surface, but not to the copper dispersion (higher for samples with lower copper content which shown a poor catalytic performance).

Finally, it is important to point out that 1,2-PDO was found in the distillate in the glycerol dehydration reaction carried out in the absence of H<sub>2</sub> (Table 4.5). Assuming that 1,2-PDO is formed by the hydrogenation of acetol, its presence suggests the **formation of H<sub>2</sub> by the glycerol reforming**. This important subject have been described in the literature by D'Hondt *et al.* [32] in the hydrogenolysis reaction of glycerol to 1,2-PDO by a Pt/NaY catalyst. In their experiments, the gas phase composition after 1 hour of reaction consists typically in 81% of H<sub>2</sub>, 10% of CO<sub>2</sub> and 5% of CO, while the gases at steady state only contain CO, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, but no hydrogen. In qualitative terms, it seems that during the initial reaction period, some feed molecules undergo steam reforming and consecutive water gas shift reaction. Roy *et al.* [33] suggest the aqueous phase reforming of glycerol to hydrogen in the hydrogenolysis reaction of glycerol with an admixture 5 wt % Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 5 wt % Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was chosen to promote the aqueous phase reforming of glycerol and Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was chosen to facilitate the hydrogenolysis of glycerol.

Once the glycerol dehydration was studied and the behaviour of the Cu-ZnO serie of catalysts is known in this step, the glycerol hydrogenolysis was carried out and results are presented below.

## 4.5. GLYCEROL HYDROGENOLYSIS TO 1,2-PDO

### 4.5.1. Parametric study of the reaction conditions

To perform the catalytic activity measurements at the optimum reaction conditions, a detailed studied of these variables was carried out employing a commercial catalyst. Measurements were carried out in the batch system explained in the 3.2.2. section of chapter 3, Figure 3.2). Glycerol hydrogenolysis conversion and selectivity to propylene glycol at different reaction conditions on HiFuel™ R120 (Alfa Aesar, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 18,7 %, CuO 50,2 %, ZnO 30,8 %) commercial catalyst are shown in Table 4.6.

Some authors have described the influence of the **content of glycerol in the aqueous solution** in the glycerol conversion and 1,2-PDO selectivity. Balaraju *et al.* [19] in the glycerol hydrogenolysis with a Cu-ZnO serie of catalysts reported a decrease in the glycerol conversion with the increase of the glycerol concentration. They suggested the less availability of the active centers on the catalyst surface as the responsible of the conversion decreasing, as well as a decrease in the 1,2-PDO selectivity due to the promotion of the degradation reaction such as polymerization [20]. The effect of this variable is shown in **entries 1, 6 and 17**. Taking into account these results, the content in water seems not affect significantly the glycerol conversion, but the selectivity to 1,2-PDO. Thus, when no water was present (100 wt % glycerol, entry 1), the glycerol conversion was 25.4 %, and the selectivity to 1,2-PDO was low (11.8 %) due to the degradation of reaction products by polymerization [20]. On the contrary, at lower glycerol concentration (50 wt % glycerol, entry 17), the conversion was slightly higher (30 %), but the smallest yield to 1,2-PDO was observed (2.0 %). Water is generated in the reaction so that the presence of large amount of water at the initial of reaction shifts the equilibrium in the backward direction. The 80 wt % of glycerol (entry 6) meant the optimum glycerol concentration, as the best yield to 1,2-PDO was observed (6.4 %).

**Table 4.6.** Parametric study in the glycerol hydrogenolysis reaction on the HiFuel™ R120 commercial catalysts.

Entry	Operation conditions			Catalytic properties		
	Glycerol/water/ catalyst (g)	P <sub>H<sub>2</sub></sub> (MPa)	T (K)	X (%)	Y <sub>1,2-PDO</sub> (%)	S <sub>1,2-PDO</sub> (%)
1 <sup>a</sup>	6/0/0.06	2.4	473	25.4	3.0	11.8
2	4.8/1.2/0.024	2.4	473	36.8	3.4	9.2
3	4.8/1.2/0.048	1.0	473	41.4	1.3	3.1
4	4.8/1.2/0.048	2.4	423	33.4	0.2	0.7
5	4.8/1.2/0.048	2.4	453	36.6	2.6	7.0
6 <sup>a</sup>	4.8/1.2/0.048	2.4	473	23.5	6.4	27.3
7	4.8/1.2/0.048	2.4	473	44.0	9.1	20.7
8	4.8/1.2/0.048	2.4	493	51.2	5.3	10.3
9	4.8/1.2/0.048	3.0	473	44.6	7.7	17.4
10	4.8/1.2/0.048	4.0	473	41.5	7.7	18.6
11	4.8/1.2/0.048	5.0	473	42.6	7.5	17.6
12	4.8/1.2/0.048	6.0	473	43.0	7.4	17.2
13	4.8/1.2/0.12	2.4	473	50.7	11.5	22.8
14	4.8/1.2/0.24	2.4	473	51.0	5.5	10.7
15	4.8/1.2/0.48	2.4	473	56.6	4.2	7.4
16	4.8/1.2/0.72	2.4	473	58.9	4.6	7.8
17 <sup>a</sup>	3/3/0.03	2.4	473	30.1	2.0	6.6

Standard reaction conditions corresponds to experiment number 7: 6 mL glycerol solution (80 wt % glycerol), 0.048 g of catalysts (1 wt % in relation to glycerol), hydrogen pressure 2.4 MPa, 473 K, 8 hour. <sup>a</sup> Reaction time 2h.

The effect of the **catalyst weight** has been described as an important parameter affecting the catalytic performance. Suppes *et al.* [20] suggest an increase in the specific surface available to react by increasing the catalyst weight, so that an increase in the glycerol conversion. Nevertheless, the increase in the catalyst weight promotes the hydrogenolysis reaction of diols to lower molecular weight alcohols, such as methanol, ethanol or gases. An optimum catalyst weight is needed in order to reach a high conversion with the maximum selectivity. The effect of the catalyst weight was studied in **entries 2, 7, 13, 14, 15 and 16**. The glycerol conversion increased with the amount of catalyst, from 36.8 % to 58.9 % for 0.5 wt % (entry 2) and 15 wt % (entry 16) of catalyst, respectively. Upon increasing the catalyst weight from 0.5 wt % (entry 2)

to 1 wt % (entry 7), the highest increase in the conversion was observed from 36.8 % to 44 %, respectively. As the weight of catalyst increased up to 2.5 wt % (entry 13) and 5 wt % (entry 14), the conversion reached was 50.7 % and 51.0 %, respectively. Finally, by increasing the catalyst weight up to 15 wt % (entry 16), the glycerol conversion was 58.9 %. Regarding the yield, the lowest value observed of 3.4 % corresponds with the 0.5 wt % of catalyst (entry 2). The increase in the catalyst weight means an improvement in the yield, as well as the selectivity, with a maximum of 11.5 % and 22.8 % with 2.5 wt % of catalyst (entry 13), respectively. At higher catalyst concentrations the yield and selectivity decreased due to the promotion of degradation reactions.

The improvement in the 1,2-PDO selectivity has been reported by increasing the **hydrogen pressure** due to the increase of the hydrogen solubility in the reaction medium, shifting the equilibrium to the product formation. Suppes *et al.* [20] propose the inhibition of the degradation reaction as the main reason to explain the behaviour. Entries 3, 7, 9, 10, 11 and 12 of Table 4.6. show the study of the variation of catalytic properties with the hydrogen pressure. No relation between the conversion and the pressure was deduced from the results obtained, since the conversion kept rather constant, around 42 - 44 %, independently from the pressure. Respect to the yield and selectivity to 1,2-PDO, both showed a similar behaviour. The yield increased from 1.3 % to 9.1 % and the selectivity varied from 3.1 % to 20.7 % when varying the pressure from 1 MPa (entry 3) to 2.4 MPa (entry 7). The former data, 9.1 % and 20.7 %, were the maximum values observed for yield and selectivity, respectively. The increase of hydrogen pressure from 3 MPa (entry 9) until 6 MPa (entry 12) did not mean an improvement in the catalytic activity. On the contrary, a slight decrease in yield and selectivity was observed.

It is reported in the literature glycerol conversion and selectivity during hydrogenolysis reaction depend on **reaction temperature** [17, 19, 20, 30, 38, 39]. A low temperature promotes a strong adsorption of the intermediate on the catalyst surface, so that increasing the decomposition probability. On the contrary, a high temperature

favours the desorption, as well as the C–C and C–O breakage, which means an increase of the degradation products, thus a selectivity decrease. The effect of the temperature was studied and the results are given in entries **4, 5, 7 and 8** of Table 4.6. Increasing the temperature from 423 K (entry 4) to 493 K (entry 8), the conversion varied from 33.4 % to 51.2 %. Nevertheless, the yield and the selectivity to 1,2-PDO reached a maximum of 9.1 % and 20.7 %, respectively, at 473 K (entry 7), decreasing at higher temperatures due to degradation reactions.

According to the results showed and taking into account the experimental limitations, the reaction conditions for the catalytic activity measurements to be carried out in the Parr reactor with the Cu-ZnO catalysts are 80 wt % glycerol solution, 1 wt % catalyst weight, 2.4 MPa of hydrogen pressure, 473 K and a reaction time of 8 hours.

#### 4.5.2. Catalytic activity measurements and reusability tests

Once the optimum reaction conditions were established, the glycerol hydrogenolysis was performed. In this case, measurements were carried out in the batch system explained in the 3.2.2. section of chapter 3, Figure 3.3). Table 4.7. shows glycerol hydrogenolysis conversion and selectivities to acetol, propylene glycol and ethylene glycol on Cu-ZnO catalysts. ZnO catalyst (**entry 1**) did not show activity under the reactions conditions employed. Cu catalyst (**entry 7**) showed a selectivity to 1,2-PDO of 17.5 % but a low conversion, less than 5 %, as consequence, a small yield to 1,2-PDO, less than 1 %. Concerning to Cu-ZnO bimetallic catalyst prepared by coprecipitation, as the Cu/Zn ratio increases glycerol conversion increased, from 11.0 % to 24.6 %. Respect to the yield to 1,2-PDO, there was a slightly increased from 7.0 % to 11.0 %, keeping almost constant at the maximum value of 11 % for the 1.0Cu-ZnO, 2.5Cu-ZnO and 6.0Cu-ZnO catalysts (**entries 4, 5 and 6**, respectively). In relation with the selectivity to different products, no correlation between selectivity and Cu/Zn atomic ratio of the catalyst was observed. Selectivities to 1,2-PDO and acetol showed the same tendency, which is expected as the acetol is the intermediate product to form

1,2-PDO. The maximum selectivity values observed were 63.8 % and 14.6 % respectively, corresponding to the 0.2Cu-ZnO catalyst (**entry 2**), followed by the 1.0Cu-ZnO catalyst (entry 4, 60.2 % and 9.2 %, respectively). Data for the 0.4Cu-ZnO (**entry 3**) and 2.5Cu-ZnO (**entry 5**) catalysts were very similar, 49.6 and 4.6 % and 44.6 and 5.2 %, respectively in each case. Selectivity to EG was quite constant for all the Cu-ZnO catalysts, which could indicate their formation is inherent to the catalytic experimental procedure, but not to the different catalysts employed. From these results, it is deduced the 1.0Cu-ZnO catalyst (entry 4) presented the best catalytic behaviour, with the maximum yield to 1,2-PDO observed (10.0 %) and a very high selectivity to 1,2-PDO (60.2 %).

**Table 4.7.** Glycerol conversions and selectivities, water content, and final pH in the glycerol hydrogenolysis reaction on the Cu-ZnO series of catalysts.

Entry	Catalysts	X <sub>Gly.</sub> (%)	Y <sub>1,2-PDO</sub> (%)	Selectivity (%)			H <sub>2</sub> O <sup>a</sup> (g)	pH <sub>final</sub>
				1,2-PDO	AcOH	EG		
1	ZnO	0.4	0	0	0	0	11.7	6.0
2	0.2Cu-ZnO	11.0	7.0	63.8	14.6	2.7	11.6	5.7
3	0.4Cu-ZnO	16.5	8.2	49.6	4.6	2.7	11.6	3.8
4	1.0Cu-ZnO	16.2	10.0	60.2	9.2	2.0	12.5	3.4
5	2.5Cu-ZnO	25.9	10.0	38.8	2.0	2.2	12.4	3.3
6	6.0Cu-ZnO	24.6	11.0	44.6	5.2	1.5	12.0	3.4
7	Cu	4.9	0.9	17.5	0	0	10.9	3.7
8	p2.5Cu-ZnO	4.3	0	0	0	0	10.4	3.6
9	HiFuel	19.3	6.1	31.5	4.5	1.0	10.6	-

Reaction conditions: 80 wt % glycerol aqueous solution, 1 wt % catalyst, 473 K, 2.4 MPa of H<sub>2</sub>, 8 h. pH initial = 5.5.<sup>a</sup> quantity of water determined by Karl Fisher titration.

On the basis of these results, it can be concluded the catalytic activity is related not only with the copper content, but also with the properties of copper derived from the addition of zinc. The p2.5Cu-ZnO catalyst (**entry 8**) was not active in this reaction under the operation conditions. Since p2.5Cu-ZnO and 2.5Cu-ZnO catalysts have the same composition but different catalytic activities, the results point out the importance and the influence of the preparation method in the catalytic behaviour.

HiFuel™ R120 catalyst (entry 9) presented a glycerol conversion of 19.3 %, but the lowest selectivity to 1,2-PDO, as result yield to 1,2-PDO was the smallest value observed for all the bimetallic catalysts prepared by coprecipitation.

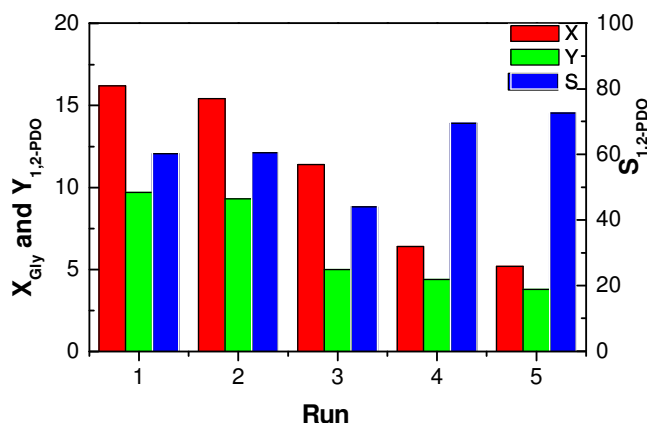
The amount of **water** in the final products determined by Karl Fisher titration given in Table 4.7. are always highest than the theoretical values, it means the total amount of water added in the initial aqueous solution of glycerol and the stoichiometric water produced during the dehydration reactions to form 1,2-PDO, AcOH and EG. In the case of the ZnO catalyst, there is an excess of water, even when this catalyst was not active in the reaction, but the glycerol conversion was 0.4 %. This suggests that the excess of water is could be due to the condensation reactions of glycerol to polyglycerols or to secondary dehydration reactions, in both cases correspond to products which are not analyzed because they are not detected or because they are not identified with the analytic method by gas chromatography applied in this work. Consequently, the carbon balance ranges from 90 to 95 %. The mass balance was slightly lower to 100 % because small losses from the reactor due to gaseous products formed during reactions are not collected.

Measurements of the **pH** of the products samples at the end of the reaction are also included in Table 4.7. The pH values seem to be related with the catalytic activity of the catalysts, as lower pH values are observed at higher glycerol conversion. This acidity could be explained by the presence of lactic acid detected by HPLC. It is suggested this product can be formed via internal Cannizzaro rearrangement of the glyceraldehyde and pyruvaldehyde intermediates formed before being hydrogenated to 1,2-PDO. This ketoaldehyde arises from the dehydration of a glyceraldehyde formed by the dehydrogenation of glycerol [40, 41] (see mechanisms proposed by Monstassier and Maris, 1.2.2. section). Other authors suggest this acidity is due to the dissolved CO<sub>2</sub> in the reaction medium which would proceed from the aqueous-phase reforming [42-45] or gas-phase steam reforming [46, 47] of glycerol. The presence of



CO<sub>2</sub> could explain also the lost of weight at the end of reaction because the gaseous products are not collected. On the other hand, D'Hont *et al.* [48] reported the CO<sub>2</sub> formed during the aqueous phase reforming of glycerol dissolves in the aqueous phase to generate carbonic acid, which upon dissociation can produce a free proton that promotes the transformation of pyruvaldehyde to lactic acid. In summary, it is clear that the acidity of the reaction medium increases with the progress of glycerol hydrogenolysis reaction though the mechanism followed is not still clear.

Concerning to the stability of this kind of catalytic system, a considerably effort has not still carried out in the literature regarding the reutilization. So that, a study of the **reusability** of 1.0Cu-ZnO catalyst in the glycerol hydrogenolysis reaction has been investigated. This catalyst was chosen because shown the highest yield and selectivity to 1,2-PDO. It was used for 5 runs under batch mode operation (Figure 4.11.). After each run, the solid catalyst was separated from the reaction medium by decantation. Thus, the used catalyst was not submitted to any procedure as washed or reactivation treatment, uniquely a new aqueous glycerol solution was added.



**Figure 4.11.** Conversion, yield and selectivity to 1,2-PDO in the successive runs in the glycerol hydrogenolysis reaction with the 1.0Cu-ZnO catalyst.

It can be observed that the glycerol conversion decreases gradually with the run numbers from 16.2 % for the first run until 5.2 % for the fifth run. Concerning to the 1,2-PDO selectivity, the evolution is more complex because the first and second runs present a similar value (60.2 and 60.5 % respectively), then it decreases for the

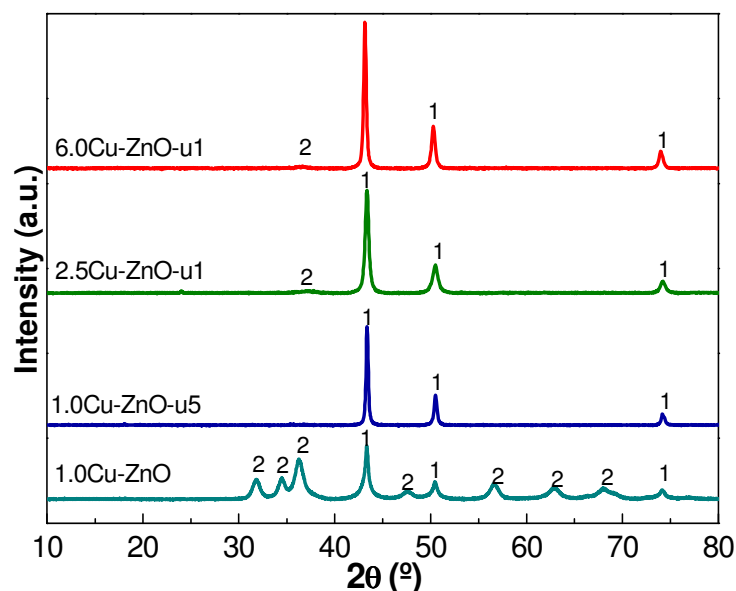
third run (44 %) and increases in the fourth and fifth runs (69.5 and 72.6 %, respectively). Consequently the yield to 1,2-PDO is similar for the first and second runs (9.7 and 9.3 % respectively), whereas a clear decrease is observed in the third, fourth and fifth runs (5.0, 4.4 and 3.8 %). In the case of the third run due to a lower glycerol conversion as well as 1,2-PDO selectivity and for the two last runs due to a significant decrease of the glycerol conversion. To explain this behaviour an exhaustive characterization of the used catalysts as well as the liquid medium at the end of the reaction was carried out.

#### 4.5.3. Characterization of used catalysts

According to the catalytic performance, the bimetallic samples which shown the higher yield to 1,2-PDO (1.0Cu-ZnO, 2.5Cu-ZnO and 6.0Cu-ZnO) have been characterized after reaction. The used catalyst were separated from the reaction medium by decantation and vacuum filtering, and washed by methanol (Panreac Synthesis, 99.5 %) reflux for 24 hours to rinse de pores and remove the weakly adsorbed species. After drying all the samples at ambient temperature, were characterized by different techniques. In relation with the nomenclature, -uN is added at the end of the sample name where “u” means used and N indicates the test number after which the characterized sample has been undergone.

**XRD** patterns of the 1.0Cu-ZnO fresh catalyst as reference and 1.0Cu-ZnO-u5, 2.5Cu-ZnO-u1 and 6.0Cu-ZnO-u1 used catalysts are shown in Figure 4.12. The presence of Cu crystalline diffraction peaks at  $2\theta = 43.5^\circ$ ,  $50.8^\circ$  and  $74.4^\circ$  (1, ICDD 01-1242) are observed in the fresh and used catalysts. Some peaks associated to Cu<sub>2</sub>O phase were identified in the fresh 2.5Cu-ZnO and 6.0Cu-ZnO catalysts (Figure 4.7.), however no reflections of other copper species are detected in any used sample. Concerning to zinc oxide phase (2), it is present in fresh catalysts, see 1.0Cu-ZnO in Figure 4.12., whereas surprisingly no reflections for ZnO phase were seen in the used

catalyst. Only a small peak corresponding to the position of the most intense reflection of the ZnO pattern (2, ICDD 79-2205) is observed in 2.5Cu-ZnO-u1 and 6.0Cu-ZnO-u1 catalysts. This finding can be explained by the loss of ZnO crystallinity or even its lixiviation during the hydrogenolysis reaction.



**Figure 4.12.** XRD patterns of the 1.0Cu-ZnO, 1.0Cu-ZnO-u5, 2.5Cu-ZnO-u1 and 6.0Cu-ZnO-u1 catalyst. (1) Cu, (2) ZnO.

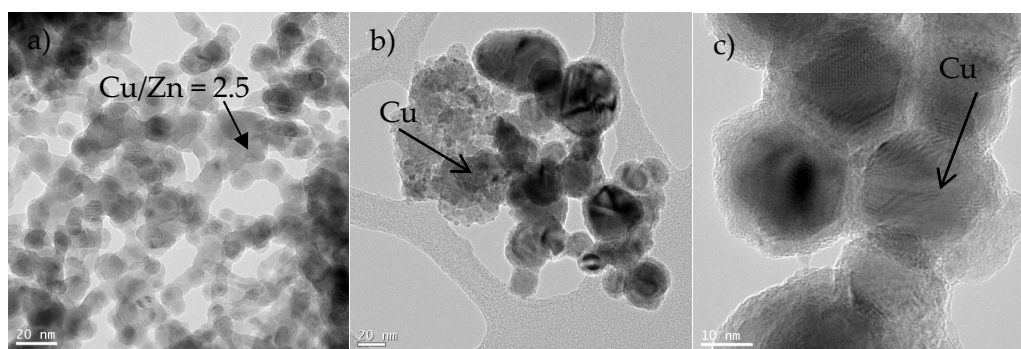
On the other hand, in order to determine the possible sintering of the copper particles during the reaction by the presence of water [37], the **particle sizes** were calculated by the Scherrer equation applied in the position of the copper reflection at  $2\theta = 43.5^\circ$ . For the three fresh catalysts (1.0Cu-ZnO, 2.5Cu-ZnO and 6.0Cu-ZnO) the particle sizes are similar, around 11 nm. A significant sintering of the copper particles is clearly observed for the 2.5Cu-ZnO-u1 and 6.0Cu-ZnO-u1 samples after uniquely one run (19.9 and 29.8 nm, respectively). This sintering is higher for the sample with higher copper content, 6.0Cu-ZnO-u1. Moreover, a strong sintering of Cu metallic particles is observed for the sample used during several runs, 1.0Cu-ZnO-u5, varying from 10.7 nm in the fresh sample to 31.8 nm after the fifth run. In summary, during the glycerol hydrogenolysis reaction a copper particles sintering has occurred, being higher with the number of reusing tests carried out and with the composition of the

catalyst. Thus it can be a main cause of the deactivation of the catalysts as has been reported by Bienholz *et al.* [37].

**Table 4.8.** Crystalline copper particle size calculated from XRD profile by the Scherrer equation.

Sample	Cu crystal size (nm)
1.0Cu-ZnO	10.7
1.0Cu-ZnO-u5	37.8 <sup>a</sup>
2.5Cu-ZnO	11.2
2.5Cu-ZnO-u1	19.9
6.0Cu-ZnO	10.7
6.0Cu-ZnO-u1	29.8

Additional characterization was carried out to explore the possibility of the presence of small or very poorly crystallized ZnO particles in the used catalysts. Changes in the morphology, size of the Cu particles and composition upon varying the Cu/Zn atomic ratio of the catalysts were illustrated by **TEM images and EDXS analysis**. An electron micrograph of 2.5Cu-ZnO catalyst can be seen as representative of fresh and used catalyst (Figure 4.13.(a)).



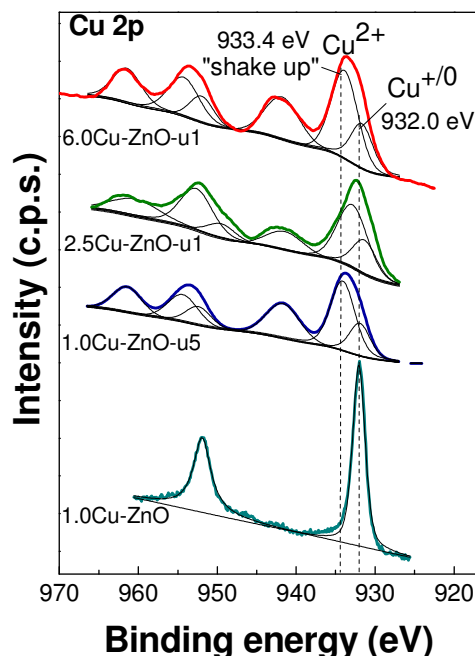
**Figure 4.13.** Electron micrograph of (a) 2.5Cu-ZnO fresh catalyst; (b) 2.5Cu-ZnO-u1; (c) 6.0Cu-ZnO-u1.

A homogeneous morphology is observed with dispersed circular particles of 10 nm containing Cu and Zn with an average atomic ratio of Cu/Zn = 2.5 determined by EDXS analysis. Concerning to the used catalysts, an electron micrograph of 2.5Cu-ZnO-u1 sample is shown in (Figure 4.13.(b)). A clear sinterization is observed with

oval particles of about 30 nm containing mainly copper. The size range of the particles observed by TEM image fits to the average size calculated by XRD analysis, see Table 4.2. In a detailed image corresponding to 6.0Cu-ZnO-u1 sample, Figure 4.13.(c), it is clearly shown that in the copper sintering process a significant change in the shape of particles can occur, from circular to hexagonal. On the other side, in the used samples (2.5Cu-ZnO-u1 and 6.0Cu-ZnO-u1) not any particles with Zn content were detected by EDXS analysis, according to XRD spectra. Since ZnO particles are located between the Cu particles to prevent the Cu sintering, if ZnO is leached during the reaction, sintering of Cu particles is facilitated.

**XPS spectroscopy** was applied to the used catalysts to study the chemical composition and the oxidation state of the elements on the catalyst surface after reaction. The Cu 2*p* photoelectron spectra of 1.0Cu-ZnO-u5, 2.5Cu-ZnO-u1 and 6.0Cu-ZnO-u1 samples are displayed in Figure 4.14. The 1.0Cu-ZnO fresh catalyst spectrum is also displayed as reference. A clear change in the copper oxidation state is observed by comparing spectra of 1.0Cu-ZnO fresh and used. 1.0Cu-ZnO fresh catalyst presents Cu in reduced state ( $\text{Cu}^{0/+}$ ) which is confirmed by the sharp peak at 932.0 eV and the absence of the characteristic “shake up” peak at 942 eV [5, 15, 28]. These same observations can be extracted for 2.5Cu-ZnO and 6.0Cu-ZnO fresh catalyst where the Cu reduced species are mainly attributed to  $\text{Cu}^0$  with a small proportion of  $\text{Cu}^+$  determined by Auger spectroscopy (see Figure 4.9. and 4.10. ). After reaction, for all the used samples beside the main peak, a satellite peak is present which is typical of copper ions in the 2+ oxidation state [52]. Moreover, the main peak can be deconvoluted in two components, one centered at 933.4 eV associated with  $\text{Cu}^{2+}$  which is supported by the presence of a satellite band, and another centered at 932.0 eV corresponding to reduced  $\text{Cu}^{0/+}$ . In summary, the used samples present in their surface CuO and  $\text{Cu}^{+/0}$ , whereas for the fresh catalyst uniquely  $\text{Cu}^+$  and  $\text{Cu}^0$  are identified. A clear oxidation of Cu species has occurred during the progress of

glycerol hydrogenolysis reaction. Since  $\text{Cu}^{2+}$  is less active than  $\text{Cu}^0$  [17, 20], it could be another deactivation cause of these catalyst in the glycerol hydrogenolysis reaction.



**Figure 4.14.** Cu 2p photoelectron spectra of 1.0Cu-ZnO, 1.0Cu-ZnO-u5, 2.5Cu-ZnO-u1 and 6.0Cu-ZnO-u1 catalysts.

Since the binding energies of  $\text{Cu}^0$  and  $\text{Cu}^+$  are not distinguishable on the Cu2p level, usually the Auger Cu LMM signal is also registered to distinguish these two species [28, 29]. Nevertheless, the kinetic energy of  $\text{Cu}^+$  and  $\text{Cu}^{2+}$  is quite similar and it is not possible to obtain further information. Thus the Auger Cu LMM is not shown.

With reference to the Zn  $2p_{3/2}$  peaks, for 1.0Cu-ZnO-u5 and 6.0Cu-ZnO-u1 samples, there is one component but not satellites structures, as expected for the  $3d^{10}$  electron configuration of  $\text{Zn}^{2+}$ . This peak is presented at 1020.0 eV in the 1.0Cu-ZnO-u5 catalyst and at 1021.4 eV for the 6.0Cu-ZnO-u1 sample, in both cases is related to ZnO. In the used samples the binding energy of zinc oxide seems to be shifted to lower value due to the very low intensity of the peak. Finally, in the 2.5Cu-ZnO-u1 catalyst, no peak of Zn species is detected.

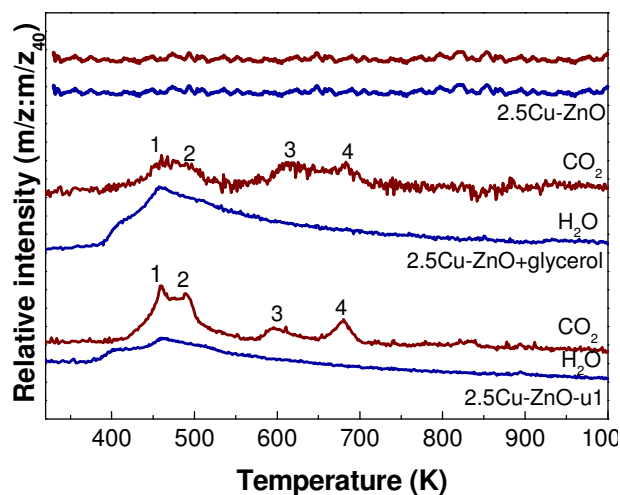
**Table 4.9.** Binding energies of the core electrons for fresh and used catalysts 1.0Cu-ZnO, 2.5Cu-ZnO and 6.0Cu-ZnO determined by X-ray photoelectron spectroscopy.

Sample	Cu $2p_{3/2}$	Zn $2p_{3/2}$	Cu/Zn at.
1.0Cu-ZnO	932.0	1021.8	0.5
1.0Cu-ZnO-u5	932.0 933.4	1020.0	14.3
2.5Cu-ZnO	932.0	1021.3	0.9
2.5Cu-ZnO-u1	932.0 933.2	-----	-----
6.0Cu-ZnO	932.4	1022.1	1.2
6.0Cu-ZnO-u1	932.0 933.3	1021.4	40.2

Reference C  $1s$  = 284.6 eV; Mg X-ray source  $h\nu$  = 1253.6 eV; Sensibility factor Cu  $2p_{3/2}$  = 4.2; Sensibility factor Zn  $2p_{3/2}$  = 4.8. n.d.: non detected.

Table 4.9. lists the binding energies for Cu  $2p_{3/2}$  and Zn  $2p_{3/2}$  for the fresh and used catalysts. The **surface Cu/Zn atomic ratios** for the fresh and used catalysts are also compiled. For the three fresh samples the atomic ratio increases with the copper content, however it is lower than the bulk atomic ratio, suggesting that surface is richer in Zn. It is not possible to calculate this value for the 2.5Cu-ZnO-u sample since the Zn peak is not observed in the XPS spectrum. The Cu/Zn surface atomic ratio increases significantly after reaction for the 1.0Cu-ZnO and 6.0Cu-ZnO catalysts. This result could be in contradiction with the Cu sintering mentioned (XRD and TEM-EDXS data) however it could be explained satisfactorily if the Zn concentration is significantly lower in the used samples. It means that during the hydrogenolysis reaction a strong leaching of Zn is produced in the reaction medium, this aspect will be studied below. In summary the used samples present a clear and significant oxidation of Cu species. The oxidation occurs for the three catalysts during the first run of glycerol hydrogenolysis reaction, though apparently progress with the run numbers. Moreover the Cu/Zn atomic ratio increases strongly for the used catalysts suggesting a high leaching of the Zn species.

The possible deactivation of the catalyst due to the formation of **organic deposits** during the reaction, which can be fouling the surface of the catalyst, was evaluated from the analysis of the  $C1s$  spectra (Figure not shown). The peak intensities are quite similar for used than for fresh catalyst, which suggests that the carbonaceous species deposited on the catalyst surface after reaction are not significant. To confirm this result, **EGA-MS** experiments were carried out for fresh 2.5Cu-ZnO and used 2.5Cu-ZnO-u1. As reference, 2.5Cu-ZnO fresh catalyst was impregnated with pure glycerol and was submitted to the same methanol washing step than the used catalyst after the hydrogenolysis reaction. The EGA-MS analysis at programmed temperature were carried out to investigate the thermal stability and decomposition pattern of the hydrocarbonaceous species accumulated on the catalyst surface depicts the evolution with temperature of the  $m/z = 18$  ( $H_2O$ ) and 44 ( $CO_2$ ) fragments obtained for the three samples studied. The intensity of the different fragments were normalized to the  $m/z = 40$  fragment (Ar) (Figure 4.15.). Any signal was observed in the EGA-MS profile of the fresh catalyst 2.5Cu-ZnO.



**Figure 4.15.** Fragments  $m/z = 18$  ( $H_2O$ ) and  $m/z = 44$  ( $CO_2$ ) in the EGA-MS profiles of the 2.5Cu-ZnO, 2.5Cu-ZnO + glycerol and 2.5Cu-ZnO-u1 catalysts.

Used catalyst 2.5Cu-ZnO-u1 and fresh impregnated with pure glycerol present identical profiles. In relation with the  $m/z = 18$  fragment ( $H_2O$ ), an isolated and large



peak, with a shoulder at 400 K and a maximum at 460 K are seen. Whereas  $m/z = 44$  fragment ( $\text{CO}_2$ ) shows two peaks below 500 K and another two peaks between 550 and 700 K. It suggests that there are not hydrocarbonaceous species adsorbed on the catalyst surface different from glycerol. It can be concluded that fouling by hydrocarbonaceous species can be ruled out because uniquely glycerol combustion was detected in the used catalyst. Moreover, the methanol washing step seems not been an efficient process to clean the surface of the catalyst because the catalysts impregnated with glycerol and washed with methanol presents glycerol on the surface.

The data arise from XRD, TEM-EDXS and XPS techniques applied to Cu-ZnO used catalysts strongly suggest the lixiviation of Zn during the glycerol hydrogenolysis. To confirm this hypothesis and determinate the Zn and Cu concentration the **TXRF analysis of the fresh precursors and used catalysts** were carried out. The Cu/Zn atomic ratio data are included in Table 4.10.

**Table 4.10.** Cu/Zn ratio by Total reflection X-ray Fluorescence analysis of the fresh and used catalysts in the glycerol hydrogenolysis reaction.

Catalysts	Cu/Zn determined by TXRF (% Zn leached)
1.0Cu-ZnO	1.0
1.0Cu-ZnO-u5	46.0 (91.9)
2.5Cu-ZnO	2.4
2.5Cu-ZnO-u1	118.8 (95.7)
6.0Cu-ZnO	5.9
6.0Cu-ZnO-u1	187.2 (96.8)

A high increase of the Cu/Zn atomic ratio for the used catalysts was observed. These results confirm that zinc species have leached into the reaction medium during its progress. It is possible to estimate the amount of zinc leached with respect to the

total amount of zinc in the loaded catalyst. The magnitude of this phenomenon is surprising, reaching in all cases values higher than 90 % in weight, see Table 4.10.

Some questions about metal lixiviation process must be considered: (i) characterization of used samples indicates the Zn leaching, but it is not clear if there is a small proportion of Cu leaching as well. (ii) It would be interesting to know if the leaching is occurring mainly during the first run or if it is produced progressively in the successive runs of the reutilization reaction. (iii) Concerning to the cause of the leaching, it is known could be due to a solubilization of the metal caused by the high acidity of the reaction medium or to the complex formation of Zn with the intermediates and products of the reaction. **ICP-MS analysis of the metal content in the liquid samples** were done after each run of the reusability reaction with the 1.0Cu-ZnO catalyst (Table 4.11.) to answer these three questions.

**Table 4.11.** Metal concentration in the liquid medium determined by ICP-MS analysis.

Sample	ICP-MS (mg·mL <sup>-1</sup> )	
	Cu	Zn
1.0Cu-ZnO-u1	0.032	2.386
1.0Cu-ZnO-u2	0.026	0.486
1.0Cu-ZnO-u3	0.033	0.212
1.0Cu-ZnO-u4	0.027	0.088
1.0Cu-ZnO-u5	0.012	0.064
ZnO (pH <sub>i</sub> = 5.5)	< 0.001	< 0.001
ZnO + SA <sup>b</sup> (pH <sub>i</sub> = 2.5)		0.753
ZnO + LA <sup>a</sup> (pH <sub>i</sub> = 3.5)		1.129

<sup>a</sup> Sulphuric acid. <sup>b</sup> LA: lactic acid.

(i) Data from Table 4.11. show that Cu species are not leached practically during the reaction, being two magnitude orders higher for Zn, therefore it is possible to affirm that no leaching of copper has occurred and it is not relevant to the deactivation of the catalyst. (ii) A strong leaching of Zn species is detected after the

first run,  $2.386 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ , whereas in the successive runs, losses of zinc were significantly lower: the Zn species leached in the first run represents the 80 % of the total Zn leached in the 5 runs. (iii) It has been reported that Zn leaching in liquid systems is often associated to the acidity of reaction medium [53], nevertheless, the complex formation of Zn has to be considered. To understand the reasons of the zinc leaching in the glycerol hydrogenolysis reaction three experiments with ZnO catalyst have been performed, see last three rows in the Table 4.11. A reference experiment was carried out with the ZnO catalyst (initial pH= 5.5) and Zn leaching was not observed. Two additional experiments were carried out with ZnO sample in the glycerol hydrogenolysis with addition of sulphuric acid and lactic acid to simulate the final acidity of reaction medium (pH= 2.5 and 3.5, respectively). The chemical analysis of liquid show an important Zn leaching in both samples,  $0.753 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  and  $1.129 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ , respectively, being higher for the sample in which the acidity was lower. Consequently, in this liquid system is clear that the acidity of the medium is relevant for the Zn leaching, and also the formation of a complex by interaction between Zn with some intermediates of reaction when lactic acid is present can not be discarded.

#### 4.5.4. Results discussion and deactivation causes

The catalytic behaviour of Cu-ZnO catalysts and its correlation with the structure characterization will be discussed to elucidate which are the role of ZnO and Cu species in the glycerol hydrogenolysis to 1,2-PDO.

Wang *et al.* [17, 18] reported that the observed changes in the conversion with changing the Cu/Zn atomic ratio may be related to the effects of their relative ZnO and Cu contents on the glycerol reaction pathways. The pathways may involve glycerol dehydration to intermediates on acid sites of ZnO surfaces, followed by hydrogenation of the intermediates (acetol and glycidol) on Cu surfaces, as explained in section 1.2.2.1. Conforming to these observations, it is expected a decrease in glycerol conversion with increasing the Cu/Zn ratio due to the decrease in the ZnO

content required for catalyzing glycerol dehydration, and thus the dehydration step may determine the glycerol conversion. According to the data presented in this manuscript this simple explication is questionable. For Cu monometallic sample glycerol conversion was only 4.9 %, see Table 4.7., whereas the value of glycerol conversion was very low, 0.4 %, for ZnO sample, suggesting that Cu particles provide active sites for glycerol hydrogenolysis.

Regarding the catalytic activity of the bimetallic samples, glycerol conversion increases when increasing the Cu/Zn atomic ratio, reaching 25 % under the operation conditions employed. Concerning to 1,2-PDO selectivity no clear relation with Cu content catalysts is observed.

It is necessary to remark that after comparison between coprecipitated 2.5Cu-ZnO and physical mixture p2.5Cu-ZnO catalysts the preparation method of the samples is essential in the catalytic performance. It seems reasonable that a close contact between Cu and ZnO achieved by coprecipitation method could be a suitable explanation of this behaviour. Thus, ZnO plays a crucial role in improving the catalytic function of the Cu sites, most likely through its interaction with the Cu sites. These observations are consistent with previous findings reported in the first part of this chapter concerning to the glycerol dehydration to acetol.

Concerning to **deactivation causes** which affect to the Cu-ZnO catalysts and to discard whether of these causes effectively deactivate the catalyst, a correlation between the reutilization experiment and the results obtained with each characterization technique has been made, as well as the discussion about the used catalysts characterization.

#### i) Leaching of Zn species

In this memory, characterization of used catalysts by XRD, TEM/EDXS, XPS and TXRF techniques pointed at the Zn leaching is occurring, but not copper. Regarding the XRD results about the ZnO species, no Zn phases were detected in the

1.0Cu-ZnO-u5 catalyst, though a very low intensity reflection from a ZnO pattern was observed in the 2.5Cu-ZnO-u1 and 6.0Cu-ZnO-u1 samples. EDXS analysis did not show the presence of ZnO particles in the 2.5Cu-ZnO-u1 and 6.0Cu-ZnO-u1. By XPS measurements was seen the Zn is poorly present in the used catalysts, 1.0Cu-ZnO-u5, 2.5Cu-ZnO-u1 and 6.0Cu-ZnO-u1, increasing the Cu/Zn atomic ratio despite the Cu sintering observed (Table 4.9.), see discussion below. Chemical analysis of the used solid catalysts by TXRF (Table 4.10.) and of the liquid media after reaction by ICP-MS (Table 4.11.) confirm the leaching of the zinc species during the reaction progress. Moreover, these analytical techniques were applied to know the magnitude of the leaching processes. The amount of Zn leached is very important and it is reasonable that it arises from the surface of the catalyst but the ZnO still presents in the catalyst may be inside the catalyst, covered by copper particles. Another possibility to explain this strong leaching of the Zn species is considering that there are two kind of zinc oxides, one more vulnerable by the reaction medium and another more stable by the strong contact with copper.

By the other hand, the strong leaching of more soluble zinc species occur mainly during the first run, see Table 4.11., since around the 80 % of the Zn species from the 1.0Cu-ZnO catalyst are leached into the reaction medium. The leaching seems not be related with the catalyst deactivation, since the yield decreases in the third run but not in the second one, in which the zinc content dramatically diminished. The most soluble Zn species which are leached seems not be contributing to the catalytic activity. Thus, the role of the ZnO in the fresh catalyst could consist in avoiding the Cu sintering, as it has been seen in the used catalysts in which there are less ZnO particles located between the Cu particles preventing the copper sintering. According to this plausible explanation the leaching of ZnO species are not associated directly with the catalytic activity but it may facilitate the copper sintering and consequently the deactivation of the catalyst.

Concerning to the leaching mechanism for ZnO, chemical analysis of liquid phase by ICP-MS of samples obtained from reaction with the ZnO catalyst in presence

of sulphuric or lactic acid confirm the acidity medium is relevant for the Zn leaching. The extent of the leaching is higher under lactic acid more than under sulphuric acid; nevertheless, the final acidity in this last experiment is higher. Thus, the leaching is due to both, the acidity of the medium as well as the formation of a complex by interaction between Zn with some intermediates of reaction, under the presence of lactic acid. To overcome or avoid the Zn leaching may be interesting to control the pH by the addition of a base compound joint with the catalyst.

ii) Deactivation causes on Cu species

Cu species are active and selective in the glycerol hydrogenolysis, consequently the observed deactivation should be associated with its evolution or modification during the reaction progress.

Concerning to **fouling of the catalysts by carbonaceous species** it is necessary to take into account by-products or impurities tend to deposit on the surface of heterogeneous catalysts and block the reactant access and product desorption. However, in this reaction under these conditions this phenomenon can be discarded. It was deduced from the C1s spectrum (not showed) and the EGA-MS experiments described in Figure 4.15., where uniquely glycerol decomposition was observed.

Regarding the **metallic copper oxidation**, no copper oxidized species were detected by XRD despite the big size (Figure 4.12.), but XPS spectra showed the satellite peak which is typical of the presence of Cu<sup>2+</sup> ions in the surface, therefore metallic copper coexist with a Cu<sup>2+</sup> amorphous phase (Figure 4.14.(a)). This oxidation of Cu species undergoes already during the first catalytic test. However, the glycerol conversion and 1,2-propanediol selectivity did not changed, see Figure 4.11., suggesting that this re-oxidation it is not the main deactivation cause for Cu-ZnO catalysts.

**Sintering of metal particles** resulting in loss of active surface area is an irreversible cause of catalyst deactivation. Sintering was followed by different characterization techniques. Values of crystallite sizes calculated by the Scherrer

equation applied in the most intense copper reflection obtained by XRD (Table 4.8.) showed an increase from around 10 nm in the fresh catalysts to more than 20 nm in the used catalysts, corroborating this hypothesis. Besides, the TEM images (Figure 4.13.) clearly revealed this growing. This phenomenon is not surprising as it is well known copper-based catalysts are more susceptible than other commonly used metallic catalysts to suffer sintering [55].

In summary, sintering of Cu species is the main cause of deactivation. This phenomenon is facilitated by the leaching of Zn species during the progress of reaction. Both phenomena are irreversible and thus the regeneration of the used catalyst is not a feasible process. The most appropriated solution would be to change the ZnO phase by another oxide resistant to leaching under operation conditions. In any case, this work highlights the importance of the catalyst stability studies in the glycerol hydrogenolysis reaction.

## 4.6.CONCLUSIONS

The main conclusions extracted from the **glycerol dehydration reaction** are:

1. Cu-ZnO catalysts have shown to be active and selective for glycerol dehydration to acetol under mild conditions by reactive distillation. The results suggest that catalytic activity is associated with the composition of Cu-ZnO catalyst, in which glycerol conversion is due to surface acidity of each sample, whereas acetol selectivity may be attributed to metallic Cu exposed on the surface.
2. The 2.5Cu-ZnO catalyst showed the best catalytic performance indicating that composition and preparation methodology are essential in the physical-chemistry properties of Cu-ZnO catalysts and the catalytic performance in the glycerol dehydration to acetol by reactive distillation. This performance is due mainly to a close contact between reduced Cu and ZnO species and to the amount of metallic copper exposed on the catalyst surface, where the particle size and nature of surface copper species ( $\text{Cu}^{+/0}$ ) may also be relevant.

The main conclusions extracted from the **glycerol hydrogenolysis reaction** are the following:

3. Glycerol hydrogenolysis yield is associated to moderate or high Cu content samples, 1.0Cu-ZnO, 2.5Cu-ZnO and 6.0Cu-ZnO. Moreover, by the comparison between coprecipitated, 2.5Cu-ZnO, and physical mixture, p2.5Cu-ZnO, catalysts has been observed that catalytic behaviour can be attributed to a close contact between Cu and ZnO, for which the coprecipitation preparation method is essential.
4. Zn species leaching during the hydrogenolysis reaction progress is important as evidenced by XRD, TEM-EDXS, XPS and chemical analysis. During the first run in the reutilization reaction with the 1.0Cu-ZnO catalyst the proportion of zinc leached is high, reaching ca. 80 % in relation with the total amount of zinc leached



after five runs. Zn leaching is produced by an acid attack in the reaction medium and by the formation of a complex between Zn with reaction intermediates. It is deduced from the amount of Zn leached under the presence of lactic acid, which is higher than under sulphuric acid, despite the acidity of the reaction medium in this last experiment was higher.

5. The observed deactivation of the 1.0Cu-ZnO catalysts should be associated to the changes in the Cu species during the reaction. Fouling of the Cu species by hydrocarbonaceous deposits is ruled out and the oxidation of Cu metallic species produced during the first run is not the more relevant deactivation cause. The copper sintering process, facilitated by the described Zn leaching, is the main reason of deactivation in the glycerol hydrogenolysis reaction. Both phenomena are irreversible and thus the regeneration of the used catalyst is not a feasible process.

## 4.7.BIBLIOGRAPHY

- [1] G.J.J. Bartley, R. Burch, *Applied Catalysis* 43 (1988) 141-153.
- [2] J.L.G. Fierro, I. Melián-Cabrera, M. López Granados, *Journal of Catalysis* 210 (2002) 273-284.
- [3] M.M. Günter, T. Ressler, B. Bems, C. Büscher, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, R. Schlögl, *Catalysis Letters* 71 (2001) 37-44.
- [4] I. Kasatkin, P. Kurr, B. Kniep, A. Trunschke, R. Schlögl, *Angewandte Chemie* 119 (2007) 7465-7468.
- [5] K. Okamoto, K. Fukino, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Phys. Chem.* 87 (1987) 3740-3747.
- [6] M.S. Spencer, *Catalysis Letters* 60 (1999) 45-49.
- [7] M.S. Spencer, *Topics in Catalysis* 8 (1999) 259-266.
- [8] M. Ronning, F. Huber, H. Meland, H. Venvik, D. Chen, A. Holmen, *Catalysis Today* 100 (2005) 249-254.
- [9] M. Saito, K. Tomoda, I. Takahara, K. Murata, M. Inaba, *Catalysis Letters* 89 (2003) 11-13.
- [10] T. Shishido, *Applied catalysis A: General* 303 (2006) 62-71.
- [11] T. Shishido, *Journal of molecular catalysis A: Chemical* 253 (2006) 270-278.
- [12] J. Agrell, H. Birgersson, M. Boutonnet, I. Melián-Cabrera, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *Journal of Catalysis* 219 (2003) 389-403.
- [13] S.D. Jones, L.M. Neal, H.E. Hagelin-Weaver, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 631-642.
- [14] B.L. Kniep, F. Girgsdies, T. Ressler, *Journal of Catalysis* 236 (2005) 34-44.
- [15] S. Murcia-Mascarós, R.M. Navarro, L. Gómez-Sainero, U. Constantino, M. Nocchetti, J.L.G. Fierro, *Journal of Catalysis* 198 (2001) 338-347.
- [16] M. Turco, G. Bagnasco, C. Cammarano, P. Senese, U. Costantino, M. Sisani, *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (2007) 46-57.
- [17] S. Wang, *Catalysis Letters* 117 (2007) 62-67.
- [18] S. Wang, Y. Zhang, H. Liu, *Chemistry - An Asian Journal* 5 (2010) 1100-1111.
- [19] M. Balaraju, V. Rekha, P.S. Sai Prasad, N. Lingaiah, *Catalysis Letters* 126 (2008) 119-124.
- [20] M.A. Dasari, P.P. Kiatsimkul, W.R. Sutterlin, G.J. Suppes, *Applied Catalysis A: General*, 2005, 225-231.
- [21] M. Besson, P. Gallezot, *Catalysis Today* 81 (2003) 547-559.
- [22] P. Granger, J.M. Dumas, C. Montassier, J. Barbier, *J. Chim. Phys.* 92 (1995) 1557-1575.
- [23] M. Kurtz, H. Wilmer, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Catalysis Letters* 86 (2003) 77-80.
- [24] C. Montassier, J.M. Dumas, P. Granger, J. Barbier, *Applied Catalysis A: General* 121 (1995) 231-244.

- 
- [25] B. Bems, M. Schur, A. Dassenoy, H. Junkes, D. Herein, R. Schlögl, *Chemistry - A European Journal* 9 (2003) 2039-2052.
- [26] G.J. Millar, I.H. Holm, P.J.R. Uwins, J. Drennan, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 94 (1998) 593-600.
- [27] S.W. Park, O.S. Joo, K. Jung, D. , H. Kim, S.W. Han, *Applied Catalysis A: General* 211 (2001) 81-90.
- [28] L. Alejo, R. Lago, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis A: General* 162 (1997) 281-297.
- [29] C.D. Wagner, L.H. Gale, R.H. Raymond, *Anal. Chem.* 51 (1979) 466-482.
- [30] Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, X. Zhang, C. Xia, *Chemistry of materials* 20 (2008) 5090-5099.
- [31] C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J.W. Allison, C.J. Powell, J.R. Rumble Jr., *NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (Web Version)*. <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [32] E. D'Hondt, S. Van de Vyver, B.F. Sels, P.A. Jacobs, *Chemical Communications* 45 (2009) 6011-6012.
- [33] D. Roy, B. Subramaniam, R.V. Chaudhari, *Catalysis Today* 56 (2010) 31-37.
- [34] C.W. Chiu, M.A. Dasari, G.J. Suppes, W.R. Sutterlin, *Aiche Journal* 52 (2006) 3543-3548.
- [35] T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige, *Journal of Catalysis* 240 (2006) 213-221.
- [36] L. Huang, Y.L. Zhu, H.Y. Zheng, Y.W. Li, Z.Y. Zeng, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 83 (2008) 1670-1675.
- [37] A. Bienholz, F. Schwab, P. Claus, *Green Chemistry* 12 (2010) 290-295.
- [38] I. Furikado, T. Miyazawa, S. Koso, A. Shimao, K. Kunimori, K. Tomishige, *Green Chemistry* 9 (2007) 582-588.
- [39] S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara, K. Inui, M. Yokota, *Applied Catalysis A: General* 347 (2008) 186-191.
- [40] E.P. Maris, R.J. Davis, *Journal of Catalysis* 249 (2007) 328-337.
- [41] C. Montassier, D. Giraud, J. Barbier, in: A. Elsevier Science Publishers (Ed.), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Polyol Conversion by Liquid Phase Heterogeneous Catalysis Over Metals, Elsevier, 1988, pp. 165-170.
- [42] R.D. Cortright, R.R. Davda, J.A. Dumesic, *Nature* 418 (2002) 964-967.
- [43] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (2005) 171-186.
- [44] A. Wawrzetz, B. Peng, A. Hrabar, A. Jentys, A.A. Lemonidou, J.A. Lercher, *Journal of Catalysis* In Press, Corrected Proof.
- [45] G. Wen, Y. Xu, H. Ma, Z. Xu, Z. Tian, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 6657-6666.

- [46] S. Adhikari, S.D. Fernando, A. Haryanto, *Transactions of the ASABE* 50 (2007) 591-595.
- [47] T. Hirai, N.O. Ikenaga, T. Miyake, T. Suzuki, *Energy & Fuels* 19 (2005) 1761-1762.
- [48] M.G. Musolino, L.A. Scarpino, F. Mauriello, R. Pietropaolo, *Green Chemistry* 11 (2009) 1511-1513.
- [49] T. Matsuhisa, in: J.J. Spivey (Ed.), *Catalysis: A specialist periodical report.* , The Royal Society of Chemistry, 1996.
- [50] T. Ressler, B.L. Kniep, I. Kasatkin, R. Schlogl, *Angewandte Chemie-International Edition* 44 (2005) 4704-4707.
- [51] J.B. Wagner, P.L. Hansen, A.M. Molenbroek, H. Topsoe, B.S. Clausen, S. Helveg, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 7753-7758.
- [52] D.C. Frost, A. Ishitani, C.A. McDowell, *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* 24 (1972) 861-877.
- [53] B. Blanc, A. Bourrel, P. Gallezot, T. Haas, P. Taylor, *Green Chemistry* 2 (2000) 89-91.
- [54] L. Guo, J. Zhou, J. Mao, X. Guo, S. Zhang, *Applied Catalysis A: General* 367 (2009) 93-98.
- [55] M.V. Twigg, M.S. Spencer, *Applied Catalysis A: General* 212 (2001) 161-174.

**CAPÍTULO 5.**  
**Estabilidad y regeneración del**  
**sistema catalítico Cu-ZrO<sub>2</sub>**



---

5.1. Introducción .....	157
5.2. Preparación de los catalizadores Cu-ZrO <sub>2</sub> .....	160
5.3. Actividad catalítica de catalizadores Cu-ZrO <sub>2</sub> .....	161
5.4. Caracterización de los catalizadores Cu-ZrO <sub>2</sub> .....	163
5.4.1. Caracterización de los precursores catalíticos y del proceso de activación .....	163
5.4.2. Caracterización de los catalizadores activados Cu-ZrO <sub>2</sub> . Relación con la actividad catalítica .....	172
5.5. Estudio de la estabilidad catalítica .....	184
5.5.1. Reutilización del catalizador 6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> .....	184
5.5.2. Caracterización del catalizador usado 6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> tras el primer y cuarto ciclo de reacción .....	185
5.5.3. Identificación de las principales causas de desactivación .....	190
5.6. Procesos térmicos de regeneración .....	192
5.6.1. Procesos térmicos de regeneración del catalizador 6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> usado .....	192
5.6.2. Eficacia de los procesos térmicos de regeneración del catalizador 6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> .....	195
5.7. Conclusiones .....	198
5.8. Bibliografía .....	199





En este capítulo se ha estudiado una serie de **catalizadores Cu-ZrO<sub>2</sub>** donde se ha variado la relación atómica Cu/Zr. El objeto es obtener catalizadores con composiciones similares a las del capítulo anterior para Cu-ZnO, y que sean activos, selectivos y estables en la reacción de hidrogenolisis de glicerol en condiciones de reacción moderadas. El **contenido de este capítulo** comienza con un apartado de introducción justificando la selección del ZrO<sub>2</sub> y se revisan algunos de los trabajos más relevantes que han tratado estos sistemas Cu-ZrO<sub>2</sub> en otras reacciones fundamentalmente, puesto que su uso en la reacción de hidrogenolisis de glicerol es novedoso. Se continúa con una adecuada descripción de la preparación de los catalizadores. A continuación se describen los resultados y discusión, que se pueden agrupar en dos grandes apartados: (i) uno donde se incluyen las medidas de actividad catalítica y una exhaustiva caracterización de los catalizadores, tanto de los precursores como de las muestras activadas; y (ii) una vez identificada la composición de la serie Cu-ZrO<sub>2</sub> que presenta mejor comportamiento catalítico (actividad y selectividad) se estudia su estabilidad mediante su reutilización durante varios ciclos, de manera que se identifican las posibles causas de desactivación y en consecuencia se estudia su posible regeneración mediante diferentes procesos térmicos.

## 5.1.INTRODUCCIÓN

Los catalizadores basados en Cu-ZnO que han sido estudiados en el capítulo anterior presentan una actividad y selectividad a 1,2-PDO prometedoras en la hidrogenolisis de glicerol, más aún si se tiene en cuenta las condiciones moderadas de reacción empleadas. Sin embargo, como se ha visto, dichos catalizadores poseen una baja estabilidad ya que muestran una clara desactivación tras varios ciclos de reacción. Esta desactivación puede ser atribuida principalmente a causas irreversibles como es la sinterización del cobre, promovida por la elevada lixiviación del Zn en el medio de reacción. Por otro lado, y en lo que respecta al cobre, se ha verificado que la fase de **cobre metálico muestra un buen comportamiento** en condiciones moderadas de

reacción y además **no experimenta lixiviación** en las condiciones de operación ensayadas, por esto se considera que debe seguir siendo el componente fundamental en los catalizadores a preparar.

En general, la desactivación de los sistemas Cu-ZnO ha sido descrita también para otras reacciones en fase gaseosa donde estos catalizadores han sido empleados, como la síntesis de metanol [2, 8-16], la reacción de reformado de metanol con vapor de agua [17-20], la reacción de hidrogenación de CO [21-23] y descomposición de N<sub>2</sub>O a N<sub>2</sub> [24]. Han sido varios los **procedimientos propuestos con el fin de aumentar la estabilidad** de dichos sistemas, los cuales se pueden agrupar de manera general en **dos estrategias**: (i) **incorporación de un tercer elemento** en la formulación del catalizador como puede ser el óxido de aluminio o el óxido de zirconio [1-6], de esta forma se consigue aumentar la estabilidad del catalizador a altas temperaturas. Sin embargo, en la hidrogenolisis de glicerol la causa principal de desactivación no es la baja estabilidad a alta temperatura sino que viene derivada de la lixiviación del Zn en el medio de reacción. Por tanto, parece más apropiado seguir otra estrategia como puede ser (ii) **la sustitución del óxido de zinc por otro óxido estable a la lixiviación** en las condiciones de reacción y que presente un elevado rendimiento a 1,2-PDO. En este capítulo se ha decidido seguir esta segunda opción, por lo que se ha sustituido el **ZnO por ZrO<sub>2</sub>**.

La **elección del ZrO<sub>2</sub>** no ha sido al azar, sino que se puede justificar por ser un **excelente candidato** debido a las propiedades que presenta [7]: (i) puede interaccionar fuertemente con la fase activa, (ii) tiene similares características al ZnO: similar radio iónico que el Zn, siendo 0,80 Å para el Zr<sup>+4</sup> frente a 0,74 Å para Zn<sup>2+</sup>, ambos óxidos cristalizan en el sistema hexagonal, ambos presentan propiedades ácidas y básicas, (iii) posee una elevada estabilidad térmica y es químicamente inerte, siendo conocida su estabilidad frente a la lixiviación en medio ligeramente ácido y es poco propenso a formar complejos coordinados, (iv) ayuda a prevenir la sinterización de las partículas metálicas de cobre. La similitud que muestra el Zr respecto al Zn, junto a las excelentes

propiedades que presenta y el éxito obtenido con los sistemas Cu-ZrO<sub>2</sub> en otras reacciones catalíticas hacen muy prometedor su estudio en mayor profundidad en la reacción de hidrogenolisis de glicerol a 1,2-PDO. Sin embargo, sorprendentemente el sistema catalítico Cu-ZrO<sub>2</sub> ha sido poco estudiado para la reacción de hidrogenolisis de glicerol, a pesar de los buenos resultados obtenidos por Sato *et al.* [25] con un catalizador Cu:Zr (relación molar 3:1) en la síntesis de  $\alpha$ -hidroxicetonas a partir de 1,2-dioles en fase vapor a 483 K y una alimentación líquida de 1,67 cm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>, alcanzando una conversión de 98,6 % y una selectividad a acetol de 83,4 %. Además, en este trabajo concluyeron que no hay una relación clara entre propiedades como la superficie específica ( $S_{\text{BET}}$ ) y la superficie metálica de cobre expuesto y el comportamiento catalítico mostrado; por el contrario, las propiedades ácido-base del soporte afectan fuertemente a la selectividad a acetol.

En cuanto a la **preparación de estos sistemas**, en la literatura se han estudiado gran variedad de métodos con el objetivo de aumentar su actividad catalítica y estabilidad. Entre los métodos más destacados se encuentran la coprecipitación [2, 9, 10, 13, 14, 19, 26], la impregnación húmeda [16, 24, 27] y los métodos sol-gel [8, 11, 18, 23]. En el trabajo de Yao *et al.* [20] se preparó un catalizador mediante impregnación, el método del oxalato y un método convencional de coprecipitación y se evaluó en la reacción de reformado de metanol con vapor de agua. Estos autores encontraron que el método de preparación afecta significativamente a la dispersión metálica y a las propiedades microestructurales de los materiales, influyendo así en el comportamiento catalítico. También Baiker *et al.* [4, 10] encontraron diferencias significativas en la actividad catalítica y en las propiedades físico-químicas de catalizadores Cu-ZrO<sub>2</sub> preparados mediante distintos métodos, llegando a la conclusión de que el método de coprecipitación manteniendo un valor constante de pH resulta muy interesante para la preparación de los sistemas Cu-ZrO<sub>2</sub> puesto que permite obtener catalizadores muy activos y con una elevada selectividad, debido principalmente a que están formados por pequeños microcristales de Cu estabilizados por interacciones con una matriz amorfa de óxido de zirconio, lo que favorece una elevada área interfacial.

## 5.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES Cu-ZrO<sub>2</sub>

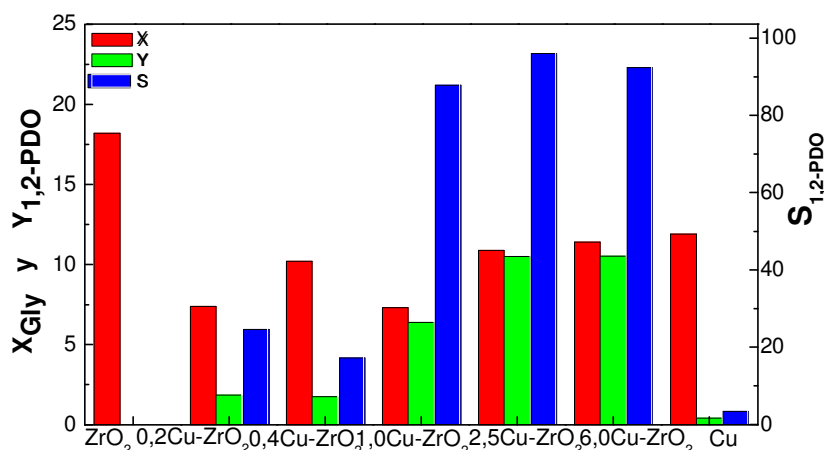
Como ya se ha comentado, aunque estos materiales se pueden preparar mediante multitud de métodos, tradicionalmente se ha empleado el método de coprecipitación [2, 9, 10, 13, 14, 19, 26], que permite obtener mayor dispersión tanto del cobre, y por tanto mayor superficie metálica de cobre expuesta tras reducción, como del óxido de zirconio. Además, hay un elevado grado de contacto interfacial entre ambas especies, e incluso existe la posibilidad de la incorporación de cobre en la red del óxido de zirconio [2, 13]. De acuerdo con esto, se prepararon una serie de catalizadores basados en Cu-ZrO<sub>2</sub> siguiendo la misma metodología de coprecipitación descrita en el apartado 4.2. para la preparación de los catalizadores de Cu-ZnO. En este caso, los reactivos utilizados fueron Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (Fluka, 98-100 %) y ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich, 99,9 %), en una proporción tal para obtener una solución con un contenido total de 0,3 M en metales, con una relación atómica Cu/Zr variable. El agente precipitante fue carbonato sódico, manteniendo un pH constante de 7. Los precursores obtenidos se calcinaron a 673 K (100 mL·min<sup>-1</sup>, O<sub>2</sub>/Ar 20 % v/v) durante 1 h ( $\beta = 10$  K·min<sup>-1</sup>) y se redujeron a 573 K (60 mL·min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/Ar 5 % v/v) durante 1 h ( $\beta = 5$  K·min<sup>-1</sup>). Tanto la temperatura de calcinación como la de reducción fueron deducidas en base a los resultados obtenidos mediante experimentos de EGA-MS y TPR-H<sub>2</sub> de los precursores, respectivamente, que serán descritos detalladamente más adelante. En cuanto a la nomenclatura utilizada, los catalizadores preparados se etiquetan como Cu y ZrO<sub>2</sub> para los monometálicos y 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, 2,5Cu-ZrO<sub>2</sub>, 1,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, 0,4Cu-ZrO<sub>2</sub>, 0,2Cu-ZrO<sub>2</sub> para las cinco preparaciones bimetálicas, indicando el número la relación atómica Cu/Zr teórica.

### 5.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA DE CATALIZADORES Cu-ZrO<sub>2</sub>

Para las medidas de la actividad catalítica se empleó el equipo de reacción descrito en la sección 3.2.2. En cuanto a las **condiciones de operación** empleadas, se llevó a cabo un ensayo preliminar con el catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> en las condiciones de operación que han sido utilizadas en el capítulo anterior: 50 g de una solución acuosa al 80 % en peso de glicerol, 0,4 g de catalizador (1 % en peso respecto al glicerol), temperatura de 473 K, presión de H<sub>2</sub> de 2,4 MPa y tiempo de reacción 8 h. El comportamiento catalítico para este catalizador fue inferior al mostrado por 6,0Cu-ZnO, con un rendimiento a 1,2-PDO de sólo un 3,3 %. En consecuencia, se decidió cambiar las condiciones de operación y que fueran más favorables (severas) de manera que permitan observar claramente la tendencia de la serie Cu-ZrO<sub>2</sub> preparada. Las **condiciones de reacción empleadas para el estudio** del comportamiento catalítico de la serie de catalizadores Cu-ZrO<sub>2</sub> fueron las siguientes: 25 g de una disolución acuosa de glicerol al 40 % en peso, 0,6 g de catalizador (6 % en peso respecto al glicerol), temperatura de 473 K, presión de H<sub>2</sub> de 4,0 MPa y tiempo de reacción 8 h.

Como se puede observar en la Figura 5.1. donde se presenta mediante un diagrama de barras la conversión de glicerol, el rendimiento y la selectividad a 1,2-PDO, bajo las condiciones de operación anteriores se incrementó el rendimiento a 1,2-PDO mostrado por el catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> desde un 3,3,% hasta el 10,5 %. Respecto a la actividad catalítica de cada uno de los catalizadores de la serie Cu-ZrO<sub>2</sub>, el **catalizador monometálico** de referencia ZrO<sub>2</sub> mostró el valor de conversión de glicerol más elevado, 18,2 %, aunque la selectividad hacia los productos de reacción fue de 0 %, es decir, sólo se formaron productos no identificados que pueden ser poligliceroles u otros productos de degradación del glicerol. En cuanto al otro catalizador de referencia, Cu, también alcanzó una conversión elevada (11,9 %) aunque la selectividad a 1,2-PDO fue muy baja (3,4 %), siendo igualmente bajo el rendimiento a dicho producto (0,1 %). Respecto a los **catalizadores bimetálicos** de la serie Cu-ZrO<sub>2</sub>, de acuerdo a su comportamiento catalítico se pueden clasificar en tres grupos según sea

más o menos elevado el contenido de Cu de los catalizadores. De esta forma, para los catalizadores con bajo contenido en cobre, 0,2Cu-ZrO<sub>2</sub> y 0,4Cu-ZrO<sub>2</sub>, se obtuvo una conversión de 7,4 % y 8,5 %, respectivamente, y una selectividad hacia 1,2-PDO análoga, 24,6 % y 20,6 %, en cada caso. Así pues, mostraron un rendimiento a 1,2-PDO de 1,8 % y 1,7 %, respectivamente. El catalizador 1,0Cu-ZrO<sub>2</sub> presentó una conversión similar a la mostrada por los catalizadores con bajo contenido en cobre, 7,3 %. Sin embargo, la selectividad a 1,2-PDO fue mucho más elevada, del 87,8 %. En cuanto a los catalizadores con alto contenido en cobre, 2,5Cu-ZrO<sub>2</sub> y 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, ambos presentaron un rendimiento a 1,2-PDO del 10,5 %, con una conversión de glicerol de 10,9 % y 11,4 % y selectividad a 1,2-PDO de 96,0 % y 92,4 %, respectivamente. En **resumen**, se puede afirmar que los catalizadores 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> y 2,5Cu-ZrO<sub>2</sub> presentan el **mejor comportamiento catalítico** de la serie Cu-ZrO<sub>2</sub> preparada.



**Figura 5.1.** Conversión, rendimiento y selectividad a 1,2-PDO en la reacción de hidrogenolisis de glicerol con los catalizadores Cu-ZrO<sub>2</sub> activados.

En referencia a las medidas del **pH del medio** al final de cada reacción se debe destacar que en general, en ningún caso, el valor del pH desciende por debajo de 5 durante el transcurso de la reacción, a diferencia de lo observado al emplear los catalizadores Cu-ZnO en el capítulo anterior, en los que alcanzaba valores muy bajos, en torno a 2–3 (ver Tabla 4.7.). Es necesario recordar que en el apartado 4.5.2. respecto a

las medidas de actividad catalítica con los catalizadores de la serie Cu-ZnO, los balances de materia no eran del 100 %, encontrándose en la mayoría de los casos cierta cantidad de productos no identificados mediante CG. Los análisis complementarios mediante HPLC indicaron la presencia de ácido láctico entre los productos de reacción y se sugirió que éste era un posible responsable de la disminución del pH del medio de reacción. En el caso que nos ocupa, es decir, en las medidas de actividad catalítica con catalizadores de Cu-ZrO<sub>2</sub>, se observa que el pH al final de la reacción es relativamente próximo al inicial y además los balances de materia son cercanos al 100 %, confirmando que los únicos productos formados son los detectados mediante el análisis por GC.

## 5.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES Cu-ZrO<sub>2</sub>

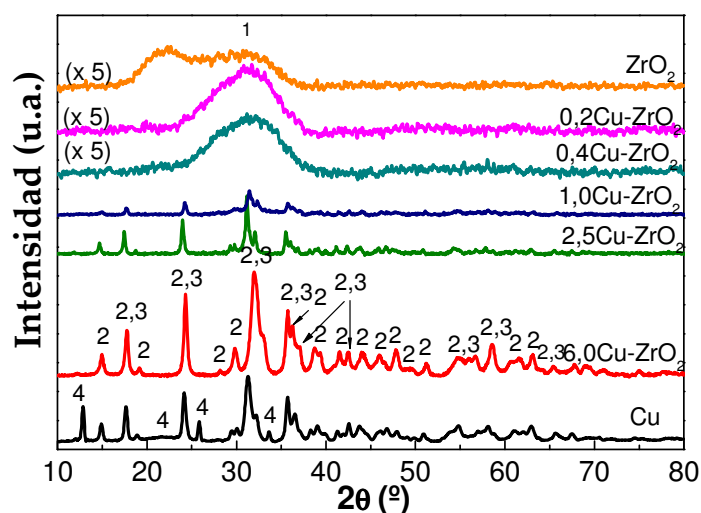
Para tratar de explicar las tendencias observadas en las propiedades catalíticas de la serie Cu-ZrO<sub>2</sub> se ha llevado a cabo la caracterización de estos catalizadores. De manera análoga al capítulo anterior, se distingue entre caracterización de los precursores y del proceso de activación (calcinación y reducción) y de los catalizadores activados.

### 5.4.1. Caracterización de los precursores catalíticos y del proceso de activación

En primer lugar se presenta la caracterización de los precursores catalíticos, antes de ser sometidos a los correspondientes tratamientos térmicos de activación, puesto que la estructura inicial de las muestras puede ser de gran importancia en las propiedades finales de los catalizadores activados, y por tanto, repercutir en su comportamiento catalítico.

La **estructura cristalina de los precursores** fue estudiada mediante difracción de rayos X (XRD) (Figura 5.2.). Según los difractogramas mostrados en la Figura 5.2., para el precursor ZrO<sub>2</sub> y para los precursores con bajo contenido en Cu (0,2Cu-ZrO<sub>2</sub> y 0,4Cu-ZrO<sub>2</sub>) se presenta un pico muy ancho que se extiende desde  $2\theta = 20$  a  $40^\circ$  y que

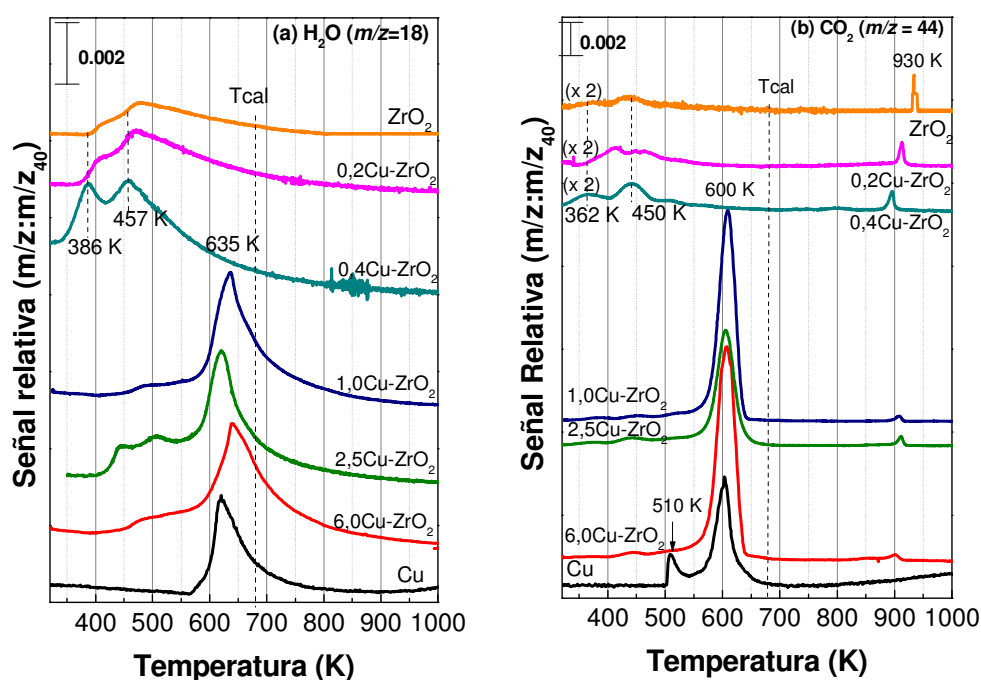
puede ser atribuido a la presencia de un hidroxicarbonato de zirconio (1) con un grado de cristalinidad muy bajo, prácticamente amorfo [4, 23]. En aquellas muestras con contenidos de cobre moderados o altos (1,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, 2,5Cu-ZrO<sub>2</sub>, 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>) y el precursor monometálico de cobre, se identifica malaquita Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub> (2, ICDD 010-0399) y posiblemente carbonato de cobre (3, ICDD 046-0858), aunque las principales reflexiones de esta fase coinciden con las de la malaquita, por lo que no se puede asegurar con certeza su presencia. En ningún caso se observa la presencia de fases mixtas de Cu y Zr, esto en principio sugiere que dichas fases no se han formado, aunque no se pueden descartar ya que podrían estar presentes pero tratarse de especies amorfas o tener un tamaño de partícula inferior al límite de detección de esta técnica (tamaño de partícula inferior a 5 nm). Por otro lado, hay que mencionar que no aparecen reflexiones asignables a los nitratos correspondientes a los precursores metálicos utilizados en su preparación, excepto en la muestra del precursor monometálico de cobre, en el que se identifican las reflexiones de una fase de hidroxinitrato de cobre, gerhardtita Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>) (4, ICDD 15-0014).



**Figura 5.2.** Difractogramas de rayos X de los diferentes precursores frescos Cu-ZrO<sub>2</sub>: (1) hidroxicarbonato de Zr amorfo (2) Malaquita, Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>; (3) Carbonato de cobre, CuCO<sub>3</sub>; (4) Gerhardtita, Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>).



Posteriormente, se han realizado los análisis de EGA-MS con la finalidad de entender qué le ocurre a los precursores durante el **proceso de calcinación**, como es la descomposición de los carbonatos e hidroxycarbonatos para dar lugar a los correspondientes óxidos. El objetivo final es determinar la temperatura de calcinación necesaria para la descomposición completa de los precursores y obtener así las muestras en su forma de óxidos. Se registraron los fragmentos asociados a la descomposición de nitratos,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}$ , ( $m/z = 46, 30$ ), hidróxidos y  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida ( $m/z = 18, 17$ ) y carbonatos,  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44, 28$ ). En la Figura 5.3. se representa la intensidad relativa de los fragmentos  $m/z = 18$  y 44, representativos del  $\text{H}_2\text{O}$  (a) y  $\text{CO}_2$  (b) respectivamente, relativos a  $m/z = 40$  (representativo del gas inerte diluyente Ar), ya que el resto de las masas registradas no cambian durante el proceso de calcinación.



**Figura 5.3.** Perfiles EGA-MS del (a)  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ) y (b)  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ) de los precursores Cu-ZrO<sub>2</sub>.

Se observa que los perfiles de descomposición son muy diferentes, según se trate de **muestras con bajo** o moderado y alto **contenido en cobre**. Para las primeras, precursor monometálico de  $\text{ZrO}_2$ ,  $0,2\text{Cu-ZrO}_2$  y  $0,4\text{Cu-ZrO}_2$ , se observa una banda muy

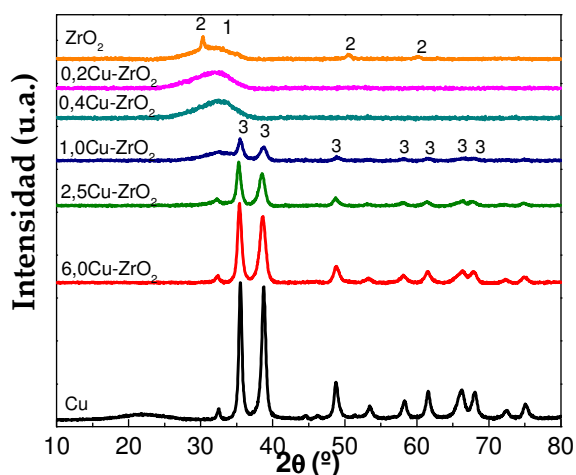
ancha y poco intensa que se extiende desde 350 K a 475 K, ver Figura 5.3. (a), con dos pequeños máximos en cada curva, que se desplazan a menor temperatura al aumentar el contenido en cobre de la muestra. Este proceso corresponde a una deshidroxilación, la cual se ve favorecida por la presencia de cobre. Además, dicho proceso está asociado a un proceso de descarbonatación entre 425 K y 475 K, con unos picos de intensidad muy pequeña (ver Figura 5.3. (b)). También, se observa el desprendimiento de CO<sub>2</sub>, no asociado a desprendimiento de H<sub>2</sub>O, a 930 K para la muestra ZrO<sub>2</sub>, desplazándose a menor temperatura al aumentar el contenido en cobre, a 920 K y 900 K en los precursores 0,2Cu-ZrO<sub>2</sub> y 0,4Cu-ZrO<sub>2</sub>, respectivamente.

En cuanto a las **muestras con moderado y alto contenido en cobre** (1,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, 2,5Cu-ZrO<sub>2</sub> y 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>), se observan pequeñas bandas, casi inapreciables, de desprendimiento de H<sub>2</sub>O entre 430 K y 540 K (Figura 5.3. (a)). Seguidamente, un pico muy ancho entre 600 K y 700 K, con el máximo centrado a 635 K en 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> y 1,0Cu-ZrO<sub>2</sub> y a 620 K en 2,5Cu-ZrO<sub>2</sub> y Cu monometálico, correspondiente al desprendimiento de H<sub>2</sub>O, asociado a CO<sub>2</sub> a 600 K, es decir, procesos de deshidroxilación y descarbonatación. En la Figura 5.3. (b), para el precursor monometálico de Cu aparece un pequeño pico a 510 K, mientras que para las muestras bimetalicas alrededor de 900 K, en ambos casos se trata de un proceso de descarbonatación. Este último pico a mayor temperatura debe estar asociado a la descomposición de alguna fase de Zr, ya que aparece en las muestras mixtas y en el precursor ZrO<sub>2</sub>, pero no en el precursor monometálico de Cu. Recordando los difractogramas de rayos X de los precursores (Figura 5.2.), en las muestras con moderado y alto contenido en cobre se identificaron malaquita (hidroxicarbonato de cobre) y carbonato de cobre, por tanto, los procesos que ocurren a baja temperatura podrían corresponder a la deshidroxilación y descarbonatación de la malaquita y los procesos a mayor temperatura corresponderían a la descarbonatación del carbonato de cobre.

De los perfiles de EGA-MS, se deduce que la temperatura necesaria para la calcinación de los precursores, de forma que se pueda asegurar la descomposición de

los carbonatos e hidroxycarbonatos presentes en éstos estaría en torno a 900 K. Dicha temperatura es muy elevada y podría dar lugar a la sinterización de las partículas de Cu y pérdida de área superficial. Por tanto, se decidió emplear una temperatura de calcinación lo más baja posible para evitar la sinterización, pero suficientemente elevada para que se produzca la descomposición de un elevado porcentaje de carbonatos e hidroxycarbonatos presentes en los precursores. **Todos los precursores se calcinaron a 673 K durante 1 hora.**

Una vez calcinados los precursores bajo esas condiciones, se realizó la **difracción de rayos X de las muestras calcinadas** (Figura 5.4.), con objeto de identificar las fases cristalinas.



**Figura 5.4.** Difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas Cu-ZrO<sub>2</sub>: (1) ZrO<sub>2</sub> amorfo; (2) ZrO<sub>2</sub>; (3) CuO.

En las muestras sin cobre o con bajo contenido ZrO<sub>2</sub>, 0,2Cu-ZrO<sub>2</sub> y 0,4Cu-ZrO<sub>2</sub> se sigue observando un pico muy ancho, en el rango  $2\theta = 20$  a  $40^\circ$ , correspondiente a la presencia de la fase amorfa asociada al zirconio (1) descrita para los precursores catalíticos. De acuerdo con la bibliografía, ese pico ancho comprendido entre  $25^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$  es característico de una fase amorfa de ZrO<sub>2</sub>, y pasa a ser un pico estrecho y bien definido al producirse la cristalización a unos 770 K [22, 26]. Así, en el catalizador monometálico ZrO<sub>2</sub> ya se observan reflexiones de muy poca intensidad procedentes de

una fase de ZrO<sub>2</sub> cristalino (2, ICDD 027-0997). La muestra 1,0Cu-ZrO<sub>2</sub> presenta una estructura intermedia donde se sigue identificando la fase de ZrO<sub>2</sub> amorfa (1), pero aparecen señales de difracción propias del CuO (3, ICDD 041-0254) con reflexiones en las posiciones de  $2\theta = 35,5^\circ$  y  $38,9^\circ$ . Para las muestras con alto contenido en cobre, 2,5Cu-ZrO<sub>2</sub> y 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> y la muestra de referencia Cu, sólo se distinguen las señales de difracción propias del CuO (3). En todos los casos hay que indicar que no se han observado las reflexiones asignables a óxidos mixtos de Cu y Zr cristalinos, lo que sugiere que tras someter a los precursores al tratamiento de calcinación no ha tenido lugar la formación de dichas fases mixtas. Tampoco se observaron las señales de difracción correspondientes a carbonatos a pesar de haber empleado una temperatura inferior a la indicada por los experimentos de EGA-MS para la calcinación. Esto podría indicar que dichos carbonatos serían especies amorfas que no pueden ser detectadas mediante esta técnica.

Por otro lado, se calculó el **tamaño de las partículas cristalinas de óxido de cobre** aplicando la ecuación de Scherrer en la posición de la reflexión  $2\theta = 35,5^\circ$ , dado que para la muestra 1,0Cu-ZrO<sub>2</sub> la reflexión principal del CuO solapa con la correspondiente a la fase de zirconio, lo que desvirtuaría el cálculo del tamaño de los cristales. No se calculó el tamaño de los cristales de la fase de Zr puesto que dada la gran anchura de la reflexión observada, llevaría a estimaciones erróneas. Los datos se presentan en la Tabla 5.1.

**Tabla 5.1.** Tamaño de las partículas cristalinas de óxido de cobre calculado según la ecuación de Scherrer aplicada en la posición de la reflexión  $2\theta = 38,9^\circ$ .

Muestras calcinadas	Tamaño partículas cristalinas CuO (nm)
ZrO <sub>2</sub>	n.d.
0,2Cu-ZrO <sub>2</sub>	n.d.
0,4Cu-ZrO <sub>2</sub>	n.d.
1,0Cu-ZrO <sub>2</sub>	7,1
2,5Cu-ZrO <sub>2</sub>	8,0
6,0Cu-ZrO <sub>2</sub>	9,4
Cu	11,7

n.d.: no determinado.

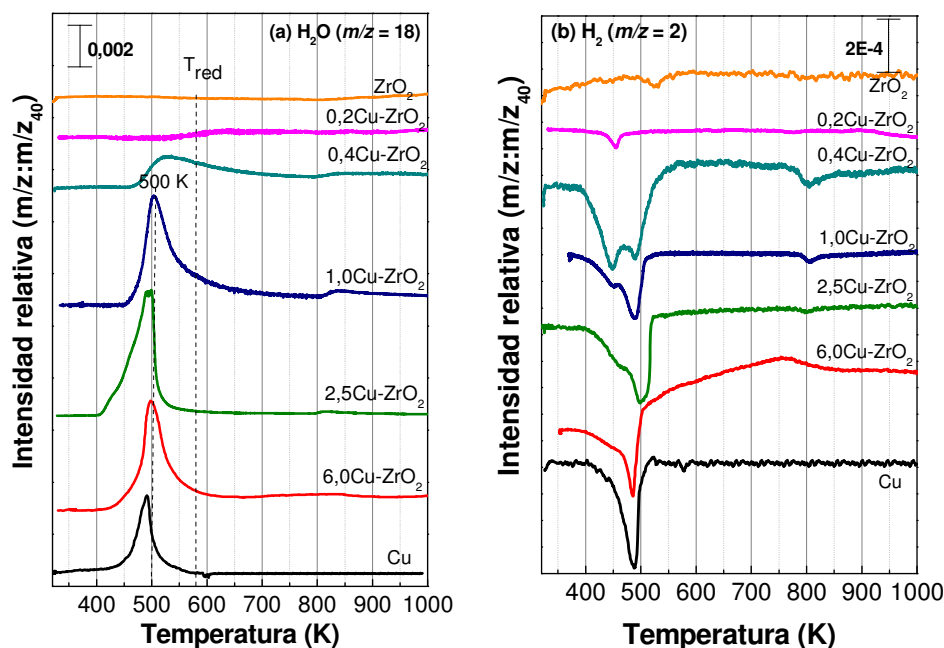
En general, los tamaños de las partículas cristalinas mostrados en dicha tabla son pequeños, inferiores a 12 nm, y aunque no existe una gran variación entre ellos, si puede distinguirse una tendencia en la que al aumentar el contenido en cobre de las muestras aumenta el tamaño de los cristales de CuO. Este hecho podría ser debido a la menor presencia de Zr en las muestra, lo cual parece repercutir en una peor dispersión de las partículas de óxido de cobre, y por consiguiente, en la aglomeración de éstas.

Para el estudio del **proceso de reducción** se ha empleado la técnica de TPR-H<sub>2</sub> acoplada a un espectrómetro de masas. Esta técnica permite determinar la temperatura mínima requerida para llevar a cabo la activación de los catalizadores con el fin de reducir las especies presentes en las muestras calcinadas. En este análisis se registraron los fragmentos asociados al consumo de H<sub>2</sub> ( $m/z = 2$ ), al desprendimiento de H<sub>2</sub>O ( $m/z = 18, 17$ ) y al desprendimiento de CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44, 28$ ). Estos últimos se monitorizaron porque como se indicó, la temperatura de calcinación que se utiliza en el tratamiento térmico al que se someten los precursores frescos es de 673 K, inferior a la necesaria para la descomposición de todos los carbonatos presentes. Por esto se decidió alcanzar una temperatura máxima en los experimentos de 1000 K. En la Figura 5.5. se representa la intensidad relativa de los fragmentos  $m/z = 18$  y  $m/z = 2$  con respecto al  $m/z = 40$  (Ar).

De la observación de las señales correspondientes a la muestra ZrO<sub>2</sub>, se aprecia un pequeño pico de consumo de hidrógeno a unos 525 K, aunque no se desprende agua, lo que indica que se produce cierta reducción del ZrO<sub>2</sub> y el agua podría quedar adsorbida sobre su superficie. Algunos autores, como Shimokawabe [27], han observado la reducción de esta especie a temperaturas entre 673 K y 873 K, asimismo Hoang *et al.* [28] en sus experimentos de TPR-H<sub>2</sub> asignan un pico a 660 K a la reducción de ZrO<sub>2</sub>, sugiriendo que la superficie del ZrO<sub>2</sub> puede tomar hidrógeno de forma reversible [29]. En cualquier caso, en el resto de muestras bimetalicas no parece apreciarse la reducción de ZrO<sub>2</sub>, y los picos principales de consumo de hidrógeno y desprendimiento de agua se asocian a la reducción de CuO, como se explica a continuación. En cuanto a las **muestras bimetalicas con bajo contenido en cobre**, en

0,4Cu-ZrO<sub>2</sub> se observa una banda muy ancha de desprendimiento de H<sub>2</sub>O entre 500–600 K, mientras que para la muestra 0,2Cu-ZrO<sub>2</sub> es casi inapreciable. Por el contrario, alrededor de 450 K si se observa el pico de consumo de H<sub>2</sub> asociado que indica que se está dando un proceso de reducción. El hecho de que no se observe el correspondiente desprendimiento de agua en la muestra 0,2Cu-ZrO<sub>2</sub> y en la muestra 0,4Cu-ZrO<sub>2</sub> aparezca a más alta temperatura podría deberse, como ya se ha mencionado, a que el ZrO<sub>2</sub> está adsorbiendo ese agua sobre su superficie.

Respecto a las muestras con moderado y alto contenido en cobre, 1,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, 2,5Cu-ZrO<sub>2</sub> y 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, se observa un único pico muy ancho de desprendimiento de H<sub>2</sub>O, que se extiende entre 450 K y 550 K, cuyo máximo se desplaza muy ligeramente a menor temperatura con el incremento del contenido en cobre. Este mismo desplazamiento ha sido descrito por Sun *et al.* [23] para catalizadores Cu-ZrO<sub>2</sub> obtenidos mediante un método sol-gel, deduciendo que a menor contenido de cobre (mayor contenido en ZrO<sub>2</sub>) en las muestras la dispersión es mayor y por tanto, se favorece la reducción.



**Figura 5.5.** Perfiles TPR-H<sub>2</sub> del (a) desprendimiento de H<sub>2</sub>O ( $m/z = 18$ ) y (b) consumo de H<sub>2</sub> de las diferentes muestras calcinadas.

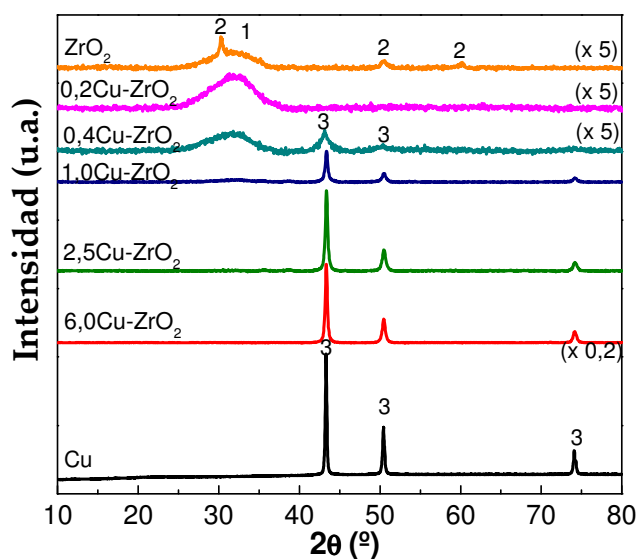
En relación con el consumo de hidrógeno, (Figura 5.5.(b)), en general para todas las muestras bimetálicas, excepto para  $0,2\text{Cu-ZrO}_2$ , alrededor de 500 K se observa un pico muy ancho que parece tener al menos dos contribuciones. Yao *et al.* [20] sugieren realizar la deconvolución de dichos picos en sus componentes, de esta forma, algunos autores atribuyen las distintas componentes a las etapas de reducción del cobre:  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$  [17, 19]. No obstante, la explicación más frecuente se basa en la presencia de dos especies distintas de CuO con diferente reducibilidad [30]. Así, la componente principal a mayor temperatura se debería a la reducción de CuO bulk cristalino, mientras que la pequeña componente a menor temperatura correspondería a la reducción de óxido de cobre amorfo o muy disperso [27, 31]. En el caso de la serie de catalizadores bimetálicos Cu-ZrO<sub>2</sub>, la componente a mayor temperatura se presenta a una temperatura próxima a la del máximo de la muestra de referencia Cu (500 K), sugiriendo por tanto que se trata de la reducción de un óxido de cobre másico. Mientras que la componente a menor temperatura (alrededor de 450 K) corresponde al proceso de reducción de un óxido de cobre amorfo o muy disperso. Además, en las muestras bimetálicas se ha observado otro pico mucho más pequeño de consumo de hidrógeno a unos 800 K. A esta misma temperatura se ha observado el desprendimiento de CO<sub>2</sub> (no mostrado aquí), de lo que se deduce que se produce la reducción de hidroxicarbonatos que permanecen en los catalizadores después de la calcinación [17]. En base a estos estudios se ha seleccionado una **temperatura de reducción de 573 K**, que se considera suficiente para activar los catalizadores.

Para comprobar si tras llevar a cabo la reducción de las muestras se consigue la descomposición completa de los carbonatos se realizó el análisis de EGA-MS de los catalizadores activados. Se registraron los fragmentos asociados a la descomposición de hidróxidos y H<sub>2</sub>O adsorbida ( $m/z = 18, 17$ ) y carbonatos, CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44, 28$ ) (Figura no mostrada). Se observó el desprendimiento simultáneo de H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> en torno a 750 K para la muestra ZrO<sub>2</sub> y para aquellas con bajo contenido en cobre,  $0,2\text{Cu-ZrO}_2$  y  $0,4\text{Cu-ZrO}_2$ , lo que significa que tras el tratamiento térmico aún quedan hidroxicarbonatos presentes; por el contrario, para las muestras con moderado y alto

contenido en cobre (1,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, 2,5Cu-ZrO<sub>2</sub>, 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> y Cu) el tratamiento de activación ha sido suficiente para eliminar todos los carbonatos e hidroxycarbonatos.

#### 5.4.2. Caracterización de los catalizadores activados Cu-ZrO<sub>2</sub>. Relación con la actividad catalítica

En la Figura 5.6. se presentan los difractogramas de XRD de los catalizadores activados a 573 K durante 1 hora y posteriormente pasivados.



**Figura 5.6.** Difractogramas de rayos X de los catalizadores activados: (1) ZrO<sub>2</sub> amorfo; (2) ZrO<sub>2</sub>; (3) Cu.

Se observa que en el catalizador monometálico de referencia Cu y en todos los catalizadores bimetalicos, excepto en 0,2Cu-ZrO<sub>2</sub>, aparecen las difracciones correspondientes a Cu (3, ICDD 085-1326) con reflexiones en las posiciones de  $2\theta = 43,3^\circ$ ,  $50,4^\circ$  y  $74,2^\circ$ . En el catalizador 0,2Cu-ZrO<sub>2</sub> puede que no aparezca dicha reflexión por el bajo contenido en cobre que presenta en su composición. En los catalizadores con bajo y moderado contenido en cobre (0,2Cu-ZrO<sub>2</sub>, 0,4Cu-ZrO<sub>2</sub>, 1,0Cu-ZrO<sub>2</sub>) se sigue apreciando esa especie de ZrO<sub>2</sub> amorfo (1) con un pico muy ancho en el intervalo  $2\theta = 20 - 40^\circ$ . En el catalizador monometálico ZrO<sub>2</sub> además de esa especie amorfa se distinguen las reflexiones procedentes de una fase de ZrO<sub>2</sub> cristalino (2, ICDD 027-



0997). En ningún caso se ha observado la presencia de óxidos de cobre.

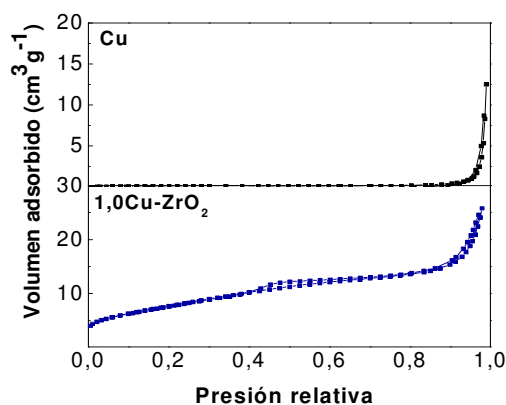
Se calculó el **tamaño de las partículas cristalinas de cobre metálico** aplicando la ecuación de Scherrer en la posición de la reflexión principal de cobre metálico,  $2\theta = 43,3^\circ$  (Tabla 5.2.).

**Tabla 5.2.** Tamaño de las partículas cristalinas de cobre metálico calculado según la ecuación de Scherrer aplicada en las posiciones de las reflexiones a  $2\theta = 43,3^\circ$ .

Catalizadores	Tamaño partículas cristalinas Cu (nm)
ZrO <sub>2</sub>	n.d.
0,2Cu-ZrO <sub>2</sub>	n.d.
0,4Cu-ZrO <sub>2</sub>	4,5
1,0Cu-ZrO <sub>2</sub>	23,8
2,5Cu-ZrO <sub>2</sub>	25,8
6,0Cu-ZrO <sub>2</sub>	29,8
Cu	48,9

Los datos de la Tabla 5.2. revelan la misma tendencia que en los datos obtenidos para las muestras calcinadas, ver Tabla 5.1., en los que se encontró que el tamaño de los cristales aumenta con el contenido en cobre de las muestras analizadas. Esta tendencia ya ha sido descrita por Sun *et al.* [23] en catalizadores de Cu soportados sobre ZrO<sub>2</sub> preparados mediante el método sol-gel, confirmando así que la presencia de ZrO<sub>2</sub> favorece la formación de pequeños cristales de Cu. Se observa que mientras que en las muestras calcinadas el tamaño de los cristales de CuO es de unos 10 nm, tras ser sometidas al tratamiento térmico de reducción, el tamaño de los cristales de Cu metálico es de unos 20–30 nm en los catalizadores activados. Este efecto es mucho más acusado en el caso del catalizador monometálico de Cu, sugiriendo que la presencia de ZrO<sub>2</sub> efectivamente evita la aglomeración de las partículas de cobre durante el proceso de reducción.

Las **propiedades texturales de los catalizadores Cu-ZrO<sub>2</sub> activados** fueron evaluadas mediante las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K. Las **propiedades texturales de los catalizadores Cu-ZrO<sub>2</sub> activados** fueron evaluadas mediante las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K. A modo de ejemplo se ha incluido la isoterma del catalizador 1,0Cu- ZrO<sub>2</sub> en la Figura 5.7. Las isothermas de las muestras bimetalicas y del catalizador monometálico ZrO<sub>2</sub> se pueden asignar a tipo IV, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [32], característica de sólidos mesoporosos. En cuanto al ciclo de histéresis, es prácticamente inapreciable, distinguiéndose un pequeño ciclo de histéresis de tipo H3. En cuanto al catalizador monometálico Cu, presenta una isoterma de tipo III, característica de interacciones débiles gas-sólido.



**Figura 5.7.** Isothermas de adsorción – desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de los catalizadores activados.

Con respecto al **área superficial**, ha sido calculada utilizando el método de B.E.T. y los resultados se recogen en la Tabla 5.3. El catalizador monometálico ZrO<sub>2</sub> presenta el valor más elevado de área con 79,2 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Respecto al catalizador monometálico Cu, no se puede calcular su área superficial debido a que, como se ha visto en su correspondiente isoterma, presenta unos volúmenes de adsorción de nitrógeno muy bajos en todo el rango de presiones, indicando que prácticamente no

tiene una superficie específica significativa. Esto puede ser debido a que se haya producido la sinterización de las partículas durante el proceso de activación.

**Tabla 5.3.** Área específica BET de los catalizadores activados Cu-ZrO<sub>2</sub>.

Catalizadores	Área superficial (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
ZrO <sub>2</sub>	79,2
0,2Cu-ZrO <sub>2</sub>	46,5
0,4Cu-ZrO <sub>2</sub>	26,6
1,0Cu-ZrO <sub>2</sub>	28,6
2,5Cu-ZrO <sub>2</sub>	51,2
6,0Cu-ZrO <sub>2</sub>	14,0
Cu	-

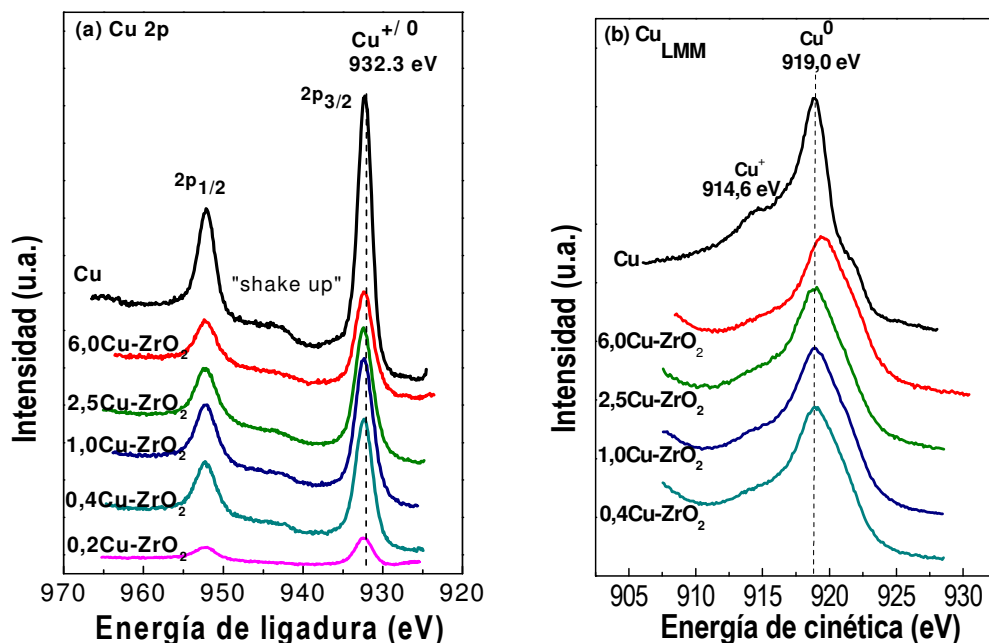
Pasando ahora a los **catalizadores bimetalicos**, el catalizador 2,5Cu-ZrO<sub>2</sub> presenta el valor de área más elevado, con 51,2 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. Para el resto de muestras bimetalicas, en general disminuye con el aumento del contenido en cobre en la muestra, como es de esperar [21], pasando de 46,5 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> para 0,2Cu-ZrO<sub>2</sub> a 26,6 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> y 28,6 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> para 0,4Cu-ZrO<sub>2</sub> y 1,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, respectivamente y el valor más pequeño, con 14,0 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> para 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>. Todos estos valores son relativamente bajos, a diferencia de lo publicado en bibliografía para catalizadores Cu-ZrO<sub>2</sub> (70:30) obtenidos mediante el método de coprecipitación partiendo de los nitratos correspondientes, con áreas alrededor de 60–65 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> [17, 20] o de 182–142 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> para catalizadores preparados mediante el método sol-gel [18], lo que pone de manifiesto la influencia en la estructura de la metodología de preparación de este tipo de catalizadores [4].

En cuanto a la caracterización superficial, se han llevado a cabo medidas de **quimisorción de N<sub>2</sub>O** para obtener la cantidad de cobre metálico expuesto, es decir, la superficie metálica de cobre. En todas las muestras, la superficie metálica de cobre fue inferior a 1 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> (datos no mostrados). Valores similares son los que hay publicados

en bibliografía para catalizadores basados en Cu-ZrO<sub>2</sub> obtenidos mediante coprecipitación, un ejemplo se recoge en el trabajo de Rhodes *et al.* [16], en el que para catalizadores con composiciones Cu:Zr 70:30 y 30:70 obtuvieron una superficie total de cobre metálico de 3,7 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> y 3 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, respectivamente. Estos valores relativamente bajos son atribuidos a una carga neta positiva sobre la superficie del óxido de zirconio que dificulta la interacción entre éste y los cationes de cobre en disolución, contribuyendo a una pobre dispersión del cobre [33, 34]. Incluso en el caso de catalizadores soportados, en los que se espera una mayor dispersión metálica, los valores encontrados son inferiores a 1 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> [14].

Se registraron los **espectros de XPS y Auger de los catalizadores activados** (pasivados y posteriormente reducidos in situ en la cámara del XPS con un pulso de H<sub>2</sub>) con el fin de determinar los posibles estados de oxidación del cobre y evaluar la relación superficial Cu/Zr. El espectro fotoelectrónico del nivel del Cu 2*p* de los catalizadores activados se recoge en la Figura 5.8.(a). En todos los catalizadores se observa un único pico centrado a 932,3 eV, indicando la presencia de especies reducidas Cu<sup>0/+</sup>, como además lo confirma la ausencia de picos satélite [35]. A continuación, dado que las energías de ligadura para el Cu<sup>0</sup> y Cu<sup>+</sup> no se pueden distinguir en el nivel del Cu 2*p*, se registraron los **espectros Auger del Cu LMM** (Figura 5.8.(b)) [35]. El ensanchamiento que se observa en los picos Auger del cobre se debe al solapamiento de éste y el pico XPS del Zr 3*p*<sub>1/2</sub> [36]. Este solapamiento es mucho más acusado a medida que aumenta el contenido en Zr en las muestras, de forma que para el catalizador 0,2Cu-ZrO<sub>2</sub> ya no se recoge su espectro. En cualquier caso, en todas las muestras bimetálicas se observa un pico muy ancho con un máximo a 919,0 eV, que sugiere la presencia de Cu<sup>0</sup> [37, 38]. En el catalizador monometálico Cu aparece una componente a 919,0 eV procedente de Cu<sup>0</sup>, pero además se observa una segunda componente a 914,6 eV que apunta a la presencia de Cu<sup>+</sup>. Se puede concluir que la ausencia de línea satélite para el Cu junto con los valores de la BE del nivel Cu2*p* y la energía cinética los espectros Auger del Cu LMM indican que en las muestras

bimetálicas Cu-ZrO<sub>2</sub> el Cu está principalmente en estado reducido (Cu<sup>0</sup>).



**Figura 5.8.** (a) Espectros XPS del nivel del Cu2p y (b) espectros Auger del Cu de los catalizadores Cu-ZrO<sub>2</sub> activados.

En la Tabla 5.4. se recogen los valores de la energía de ligadura de los diferentes niveles electrónicos (Cu 2p<sub>3/2</sub>, O 1s y Zr 3d<sub>5/2</sub>) de los catalizadores activados. Para el nivel electrónico O 1s se observan dos picos centrados a 530,0 y 532,0 eV, correspondientes a dos tipos de oxígeno, uno de red y otro en forma de hidroxilos o carbonatos [39]. En cuanto a los valores de la energía de ligadura para el Zr 3d<sub>5/2</sub> están en torno a 182,2 eV, que se atribuye a ZrO<sub>2</sub> [24].

También se ha incluido en la Tabla 5.4. una columna con los valores de la **relación atómica Cu/Zr** deducida de los datos de XPS y se ha comparado con los valores obtenidos mediante los análisis químicos por TXRF de los precursores catalíticos, que indican la composición másica del catalizador. En general, se observa que tras el tratamiento térmico al que se someten los catalizadores se produce una disminución de la relación Cu/Zr que puede ser debida al aumento del tamaño de las partículas de cobre que se produce tras la reducción de éstos (ver tamaño de las

partículas de CuO y Cu en Tablas 5.1 y 5.2., respectivamente). Esta relación aumenta con el contenido en cobre de las muestras, siendo máxima para el catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>; sin embargo, la diferencia entre el valor de la relación Cu/Zr en el precursor (TXRF) y en el catalizador activado (XPS) se hace también más acusada. Esto hace pensar que el cobre se localiza en el interior de las partículas del catalizador, siendo la superficie rica en Zr.

**Tabla 5.4.** Energías de ligadura (eV) y relación atómica Cu/Zr de los catalizadores Cu-ZrO<sub>2</sub> activados.

Catalizador	Cu 2p <sub>3/2</sub>	O 1s	Zr 3d <sub>5/2</sub>	Cu/Zr at	
				XPS	TXRF
ZrO <sub>2</sub>	-----	530,0 (66) 531,6 (34)	182,2	-----	-----
0,2Cu-ZrO <sub>2</sub>	932,4	530,0 (71) 531,4 (29)	182,3	0,06	0,2
0,4Cu-ZrO <sub>2</sub>	932,3	530,0 (69) 532,3 (31)	182,4	0,6	0,5
1,0Cu-ZrO <sub>2</sub>	932,3	530,0 (67) 531,7 (33)	182,3	0,8	1,1
2,5Cu-ZrO <sub>2</sub>	932,3	530,1 (75) 532,1 (25)	182,3	0,7	2,6
6,0Cu-ZrO <sub>2</sub>	932,3	530,0 (64) 531,7 (36)	182,3	1,1	5,0
Cu	932,4	533,1	-----	-----	-----

Referencia C 1s = 284,6 eV; fuente Rayos X, Mg hv = 1253,6 eV; Factor de sensibilidad Cu 2p<sub>3/2</sub> = 4,2; Factor de sensibilidad Zr 3d<sub>5/2</sub> = 1,5. Entre paréntesis se indica la cantidad en % de cada especie.

Como se ha comentado en la Introducción de este capítulo (apartado 5.1.), una de las propiedades fundamentales del ZrO<sub>2</sub> es su carácter ácido. Con el fin de **evaluar la acidez** presente en los catalizadores activados, así como su fortaleza, se registraron los experimentos de **Desorción de NH<sub>3</sub> a Temperatura Programada**, TPD-NH<sub>3</sub>. En la Figura 5.9. se puede observar que el catalizador monometálico ZrO<sub>2</sub> presenta un pequeño pico de desorción de NH<sub>3</sub> a 744 K. Para el catalizador monometálico Cu no se observa ningún pico, lo que indica que dicha muestra no posee centros ácidos en su superficie. En cuanto a los catalizadores bimetalicos, en todos aparece un pico a 820 K,

correspondiente a centros ácidos de fortaleza moderada. Para el catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> dicho pico presenta un pequeño hombro a 807 K. En el catalizador 0,2Cu-ZrO<sub>2</sub> aparece un pico más ancho a menor temperatura, en torno a 653 K, mientras que en 0,4Cu-ZrO<sub>2</sub> y 1,0Cu-ZrO<sub>2</sub> presenta muy poca intensidad y está desplazado ligeramente a mayor temperatura, 624 K y 651 K, respectivamente. En ambos casos indicaría la presencia de centros ácidos débiles. Además, en 1,0Cu-ZrO<sub>2</sub> se observa una banda ancha a alta temperatura, 930 K, correspondiente a centros ácidos fuertes. La desorción de amoníaco a baja temperatura suele asignarse a centros ácidos Brönsted, mientras que la desorción a temperaturas más elevadas revelan la presencia de centros ácidos de Lewis [40, 41].

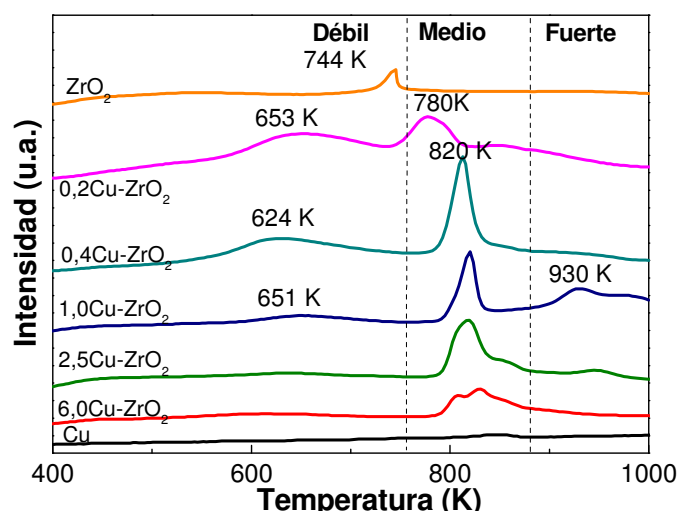


Figura 5.9. Perfiles de TPD-NH<sub>3</sub> de los catalizadores Cu-ZrO<sub>2</sub> activados.

Para **cuantificar la cantidad total de NH<sub>3</sub> desorbido** se realizó la integración de los picos y se utilizó la recta de calibrado determinada previamente. Los resultados que se recogen en la Tabla 5.5. indican que la cantidad de amoníaco desorbido es mayor en los catalizadores bimetalicos que en el catalizador monometálico ZrO<sub>2</sub>, siendo nula para el catalizador monometálico de Cu. Cabe pensar que la mayor acidez en los catalizadores bimetalicos se debe a que la interfase entre ambas especies, Cu y ZrO<sub>2</sub>, posee mayor fortaleza ácida.

**Tabla 5.5.** Cantidad total de amoníaco desorbido para los catalizadores Cu-ZrO<sub>2</sub> activados.

Catalizador	NH <sub>3</sub> desorbido ( $\mu\text{moles}\cdot\text{g}^{-1}$ )
ZrO <sub>2</sub>	124
0,2Cu-ZrO <sub>2</sub>	630
0,4Cu-ZrO <sub>2</sub>	690
1,0Cu-ZrO <sub>2</sub>	125
2,5Cu-ZrO <sub>2</sub>	178
6,0Cu-ZrO <sub>2</sub>	183
Cu	-

Una vez vista la actividad catalítica y la caracterización de los catalizadores frescos activados se pretende hacer una reflexión para intentar **establecer una posible relación** entre ambas, explicando de esta forma por qué los catalizadores 2,5Cu-ZrO<sub>2</sub> y 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> han resultado ser los más activos de la serie Cu-ZrO<sub>2</sub>. Sin embargo, hay que decir que en general en la literatura no existe un acuerdo acerca de qué propiedades son las que influyen en el comportamiento catalítico de los catalizadores en la reacción de hidrogenólisis de glicerol a 1,2-PDO y además, como ya se indicó en el apartado 5.1. de Introducción de este capítulo, el sistema Cu-ZrO<sub>2</sub> no ha sido ampliamente estudiado en esta reacción por otros autores. Todo esto dificulta el establecimiento de una correlación entre la estructura del catalizador y su actividad catalítica.

En primer lugar, se intenta relacionar la actividad catalítica con la **composición másica del catalizador**. Es conveniente recordar el mecanismo de reacción más aceptado en la actualidad. Según el mecanismo deshidratación/hidrogenación [42, 43] (Figura 1.8. del apartado 1.2.2.1.), la deshidratación del glicerol (etapa limitante) tiene lugar sobre los centros ácidos y la hidrogenación sobre los centros metálicos, de forma que los primeros están relacionados con la conversión de glicerina mientras que los segundos con la selectividad a 1,2-PDO. En el caso de la **serie Cu-ZrO<sub>2</sub>** estudiada, no existe una tendencia bien definida entre la conversión y la composición del catalizador



ya que la conversión aumenta bruscamente con el aumento de la relación Cu/Zr de 1 a 2,5, pero al seguir aumentando hasta 6,0 vuelve a caer. Respecto a la selectividad a 1,2-PDO, aumenta considerablemente al aumentar la relación Cu/Zr, llegando a un 96 % con una relación Cu/Zr = 2,5, y a continuación experimenta un ligero descenso. Estos resultados sugieren que al aumentar la relación Cu/Zr aumenta la cantidad de Cu y por consiguiente se observa un aumento en la selectividad, cuando ya hay suficiente cantidad de cobre presente la selectividad prácticamente no varía, siendo independiente de la composición. Similares resultados mostraron Balaraju *et al.* [42] en la reacción de hidrogenolisis de glicerol a 1,2-PDO con catalizadores basados en Cu-ZnO. Estos autores concluyeron que la conversión no depende de la composición del catalizador. En cuanto a la selectividad a 1,2-PDO, resulta independiente de la composición cuando la cantidad de cobre presente es suficiente para que tenga lugar la hidrogenación del producto intermedio de la reacción.

Otra variable que puede ser relevante para el comportamiento catalítico es el **tamaño de las partículas cristalinas**. En el caso de la serie Cu-ZrO<sub>2</sub> estudiada el tamaño de las partículas de cobre metálico no parece influir en la conversión de glicerol, lo que es de esperar si se consideran las observaciones recogidas en la literatura que sugieren que las partículas de ZrO<sub>2</sub> estarían relacionadas con la conversión. Respecto a la selectividad a 1,2-PDO, se ha observado que tanto a tamaños de cristales muy pequeños (4,5 nm) como muy grandes (48,9 nm) corresponden selectividades bajas (20,4 % y 3,4 %, respectivamente), mientras que los catalizadores 2,5Cu-ZrO<sub>2</sub> y 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> con tamaños intermedios de partículas de cobre, 25,8 nm y 29,8 nm, presentan selectividades a 1,2-PDO de 96 % y 92,4 %, respectivamente. Según estos datos, parece que el tamaño de las partículas de cobre puede estar relacionado en cierta medida con el comportamiento catalítico de la serie estudiada, pudiendo existir un tamaño óptimo de partículas de cobre metálico, como los que poseen los catalizadores 2,5Cu-ZrO<sub>2</sub> y 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, necesario para alcanzar máxima selectividad.

Otro parámetro sobre el que existe controversia en la literatura en cuanto a su influencia o no en el comportamiento catalítico es la **dispersión o superficie metálica de cobre**, puesto que hay autores que concluyen que dicha propiedad no es determinante en el comportamiento catalítico mostrado [25] mientras que otros establecen una estrecha relación entre ambas [42, 43, 46, 47]. En el caso de los catalizadores de la **serie Cu-ZrO<sub>2</sub>** preparados por coprecipitación, los valores obtenidos de **superficie total de cobre metálico expuesto** en todos los casos se encontraron comprendidos entre 0 y 1 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>. A la vista de estos resultados no se pueden extraer conclusiones sobre su influencia en el comportamiento catalítico mostrado por los diferentes catalizadores de la serie Cu-ZrO<sub>2</sub>.

Finalmente, si se considera un mecanismo bifuncional donde la deshidratación tiene lugar sobre los centros ácidos, una propiedad fundamental a tener en cuenta en el comportamiento catalítico de los catalizadores es su **acidez**. Balaraju *et al.* [48] en su estudio sobre la influencia de co-catalizadores ácidos en la reacción de hidrogenólisis de glicerol con un catalizador de Ru/C, concluyeron que la conversión de glicerol depende de la acidez total de los catalizadores y que existe una clara correlación entre ambas. La reacción requiere la presencia de cierta cantidad tanto de centros ácidos, para favorecer que se dé la etapa de deshidratación de glicerol, como metálicos para obtener una actividad razonable. En relación con las medidas de **acidez según los perfiles de TPD-NH<sub>3</sub>**, los **catalizadores** ZrO<sub>2</sub>, 1,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, 2,5Cu-ZrO<sub>2</sub> y 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> presentan un valor de acidez total muy similar, que varía entre 124 μmoles NH<sub>3</sub>·g<sup>-1</sup> para ZrO<sub>2</sub> y 183 μmoles NH<sub>3</sub>·g<sup>-1</sup> para 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> (ver Tabla 5.5.). Por el contrario, los catalizadores bimetálicos con bajo contenido en cobre, 0,2Cu-ZrO<sub>2</sub> y 0,4Cu-ZrO<sub>2</sub> presentan un valor de acidez total muy superior a la del resto de catalizadores de la serie (630 y 690 μmoles NH<sub>3</sub>·g<sup>-1</sup>, respectivamente). La acidez total parece estar relacionada con el comportamiento catalítico de los catalizadores de la serie en cuanto a que ZrO<sub>2</sub>, 1,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, 2,5Cu-ZrO<sub>2</sub> y 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> mostraron una **conversión de glicerol** muy similar en la reacción de hidrogenólisis, en torno al 11 %, mientras que

0,2Cu-ZrO<sub>2</sub> y 0,4Cu-ZrO<sub>2</sub> presentaron un comportamiento catalítico muy pobre (ver Figura 5.1.). Respecto a la **selectividad a 1,2-PDO**, 1,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, 2,5Cu-ZrO<sub>2</sub> y 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> mostraron selectividades elevadas (superiores al 90 %); en contraposición, la selectividad alcanzada con 0,2Cu-ZrO<sub>2</sub> y 0,4Cu-ZrO<sub>2</sub> estuvo alrededor del 20 %. Además, el balance de carbono calculado para las muestras líquidas obtenidas de la reacción con estos últimos catalizadores fue sensiblemente inferior al obtenido con el resto de catalizadores de la serie, lo que apunta a que la excesiva acidez en éstos no resulta favorable para la reacción de hidrogenolisis porque en lugar de ocurrir la deshidratación del glicerol a acetol, puede estar ocurriendo la deshidratación completa del glicerol, dando lugar a la formación de otros productos que no son de interés. Por tanto, puede deducirse que es necesaria la presencia de cierta cantidad de centros ácidos en la superficie de los catalizadores para conseguir conversiones aceptables, pero una elevada acidez supone pérdida de selectividad a 1,2-PDO.

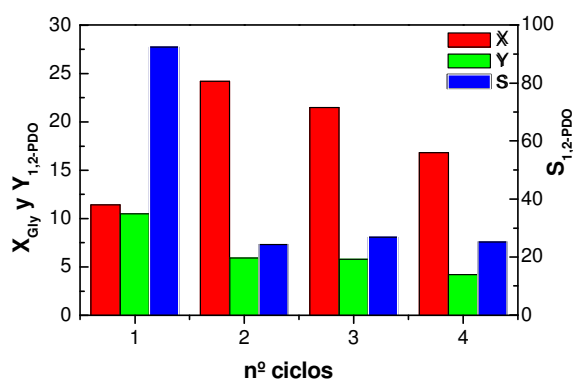
Para resumir, parece que a pesar de que no existe una clara correlación entre las propiedades fisico-químicas estudiadas, si se deduce que el mejor comportamiento catalítico está asociado a una determinada composición másica del catalizador, en el que los tamaños de las partículas cristalinas de cobre deben encontrarse dentro de un rango determinado para que los catalizadores presenten selectividades elevadas y la acidez total tiene que ser suficiente para favorecer la etapa de deshidratación del glicerol, pero no muy elevada ya que supondría pérdida de selectividad a 1,2-PDO.

## 5.5. ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD CATALÍTICA

Según se ha visto en el apartado 5.3. al evaluar la actividad catalítica, los catalizadores con mayor rendimiento a 1,2-PDO han resultado ser 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> y 2,5Cu-ZrO<sub>2</sub>. Por tanto, se seleccionó uno de ellos, 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, para hacer un estudio sobre la estabilidad catalítica mediante su reutilización durante varios ciclos. Posteriormente, con la caracterización del catalizador usado se ha determinado si el catalizador se desactiva y cuáles son las principales causas.

### 5.5.1. Reutilización del catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>

El catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> se ha reutilizado durante cuatro reacciones consecutivas (Figura 5.10.). Después de cada ciclo, el catalizador se dejó decantar, se separó el líquido de reacción y se puso en contacto con nueva disolución acuosa de glicerol, sin ser sometido a ningún proceso de lavado o reactivación entre dos ensayos sucesivos.



**Figura 5.10.** Conversión, rendimiento y selectividad a 1,2-PDO en los sucesivos ciclos de reutilización del catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> en la reacción de hidrogenolisis de glicerol.

Como se muestra en la Figura 5.10., la selectividad a 1,2-PDO disminuye drásticamente en el segundo ciclo de reacción, bajando desde el 92,4 % al 24,3 %, así como el rendimiento, que cae casi a la mitad, desde el 10,5 % hasta un 5,9 %. En cuanto a la conversión, se observa que prácticamente se duplica, desde un 11,4 % a un 24,2 %. Este aumento coincide con la aparición de gran cantidad de productos no identificados

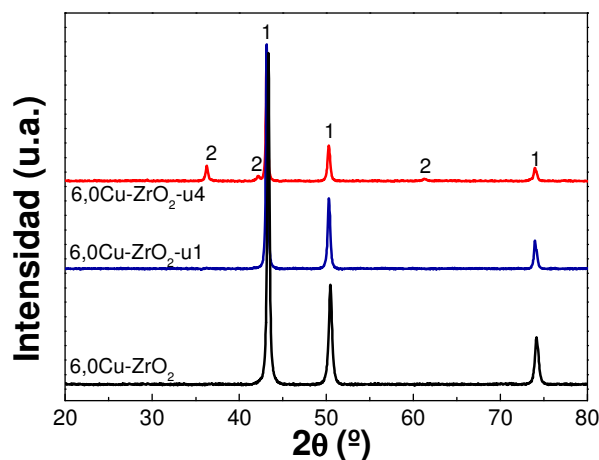
mediante el análisis por cromatografía de gases. En cuanto al tercer ciclo, la actividad catalítica se mantiene casi constante respecto a los valores del segundo ciclo, con un rendimiento a 1,2-PDO del 5,8 %, selectividad de 26,8 % y conversión del 21,5 %. Finalmente, en el cuarto ciclo de nuevo el rendimiento experimenta un ligero descenso, hasta alcanzar un valor de 4,2 %, como consecuencia de la disminución de la conversión de glicerol (16,8 %) aunque la selectividad a 1,2-PDO varía ligeramente (25,2 %). Es decir, la desactivación del catalizador parece ocurrir en el primer ciclo de reacción y el rendimiento se mantiene prácticamente invariable durante los ciclos posteriores.

#### **5.5.2. Caracterización del catalizador usado 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> tras el primer y cuarto ciclo de reacción**

Como se ha visto en el apartado anterior, tras llevar a cabo los experimentos de reutilización se ha comprobado que el catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> se desactiva. Con el fin de determinar las posibles causas de desactivación y discernir si es posible o no la regeneración del catalizador usado se llevó a cabo su caracterización, recuperándolo tras reacción mediante filtración a vacío. En la nomenclatura utilizada, tras el nombre del catalizador se añade -uN, donde u hace referencia a usado y N indica el ciclo de reacción tras el cual es recuperado.

También se procedió al análisis del **contenido metálico en el líquido de reacción** mediante la **técnica de ICP-MS**. Se encontró que el contenido tanto de Cu como de Zr en el medio de reacción es inferior a 0,1 ppm. Asimismo, se analizó el catalizador sólido usado tras los 4 ciclos de reacción mediante TXRF obteniendo una composición de 83,6 % de Cu y 16,4 % de Zr frente a 83,3 % de Cu y 16,7 % de Zr en el catalizador antes de reacción. A la vista de estos resultados **puede descartarse la lixiviación** como una posible causa de desactivación del catalizador.

Por otro lado, el catalizador usado tras el primer y cuarto ciclo de reacción, se analizó mediante la **técnica de XRD**.



**Figura 5.11.** Difractogramas de rayos X del catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> fresco, 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>-u1 y 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>-u4: (1) Cu; (2) Cu<sub>2</sub>O.

Como se observa en el difractograma de la Figura 5.11., en 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>-u1 el cobre sigue estando en estado reducido (1). En la muestra 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>-u4 se sigue observando la presencia de cobre metálico (1) junto a una pequeña cantidad de Cu<sub>2</sub>O (2, ICDD 078-2076,  $2\theta = 36,4^\circ$ ,  $42,3^\circ$  y  $61,4^\circ$ ). Posteriormente se discutirá si este hecho puede ser o no una causa de desactivación.

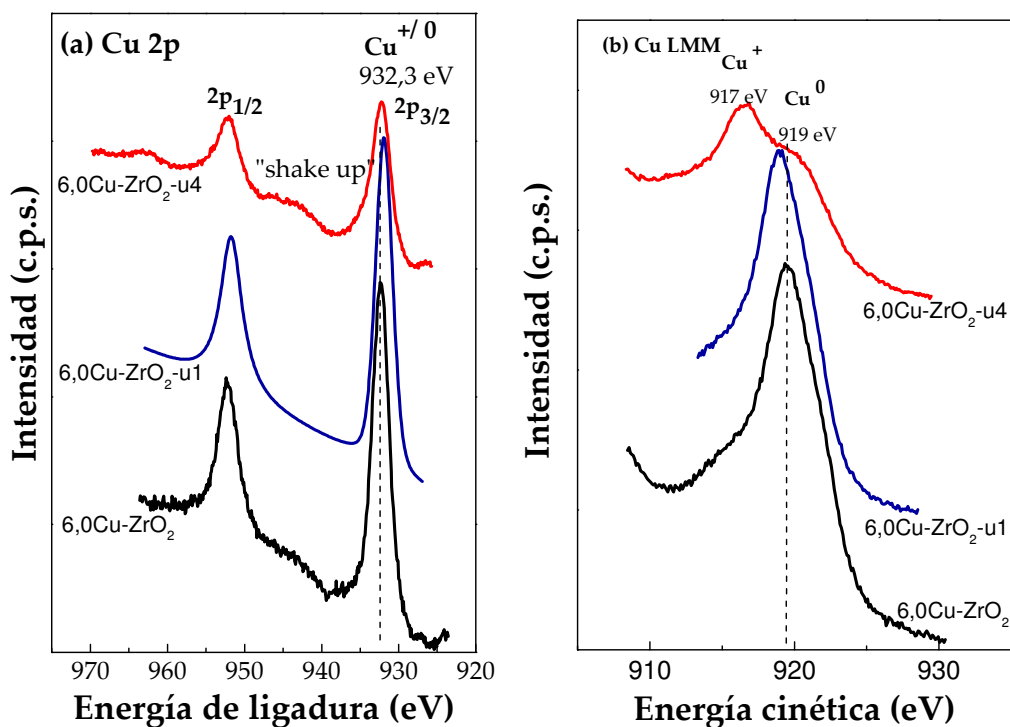
Por otro lado, también resulta interesante conocer si durante los ciclos de reacción se ha producido la sinterización de las partículas de cobre metálico, lo cual podría contribuir a la desactivación. Para ello, se calcula el **tamaño de los cristales de cobre del catalizador usado** tras el primer y cuarto ciclo de reacción y se compara con los datos del catalizador activado antes de reacción. En este caso, es necesario aplicar la ecuación de Scherrer en la posición de la reflexión del Cu,  $2\theta = 50,4^\circ$ , ya que la reflexión principal ( $2\theta = 43,3^\circ$ ) está afectada por una reflexión proveniente de la especie de Cu<sub>2</sub>O ( $2\theta = 42,3^\circ$ ). Según los datos que se recogen en la Tabla 5.6., el tamaño de los cristales de Cu ha aumentado ligeramente, pasando de 20,5 nm a 27,7 nm tras el primer ciclo de reacción. Por el contrario, después de los cuatro ciclos de reacción no se produce un aumento significativo del tamaño de las partículas cristalinas de cobre. A la vista de estos resultados no puede afirmarse que las partículas metálicas del

catalizador hayan sufrido una fuerte sinterización tras los cuatro ciclos de reacción y que éste sea un motivo que contribuye a su desactivación.

**Tabla 5.6.** Tamaño de los cristales de cobre calculado según la ecuación de Scherrer aplicada en las posiciones de las reflexiones  $2\theta = 50,4^\circ$  para Cu y  $2\theta = 36,2^\circ$  para Cu<sub>2</sub>O.

Muestra	Tamaño partículas cristalinas (nm)	
	Cu ( $2\theta = 50,4^\circ$ )	Cu <sub>2</sub> O ( $2\theta = 36,4^\circ$ )
6,0Cu-ZrO <sub>2</sub>	20,5	-
6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> -u1	27,7	-
6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> -u4	28,5	25,8

Se registraron los **espectros XPS y Auger** (Figura 5.12.) para estudiar la composición química y el estado de oxidación del Cu sobre la superficie del catalizador usado después de reacción. Y mediante el análisis del nivel del C1s evaluar cualitativamente la formación de depósitos carbonosos sobre la superficie.



**Figura 5.12.** (a) Espectros XPS del nivel del Cu2p y (b) espectros Auger del Cu del catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> fresco, 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>-u1 y 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>-u4.

De los espectros XPS del nivel del Cu 2*p* (Figura 5.12.(a)) se deduce que en el catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> activado y usado tras el primer y cuarto ciclo de reacción, se tiene cobre reducido (Cu<sup>0/+</sup>), indicado por la posición del pico a una energía de ligadura de 932,3 eV y se descarta la presencia de Cu<sup>2+</sup> dada la ausencia del pico satélite característico [50]. Según los espectros Auger (Figura 5.12.(b)), en el catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> activado y 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>-u1 se tiene Cu<sup>0</sup>, a diferencia de lo encontrado en la muestra 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>-u4 donde además de Cu<sup>0</sup> se confirma la presencia de una pequeña cantidad de Cu<sup>+</sup>.

En la Tabla 5.7. se recogen los valores de la energía de ligadura de los diferentes niveles electrónicos (Cu 2*p*<sub>3/2</sub> y Zr 3*d*<sub>5/2</sub>) de las muestras. Los valores de la energía de ligadura para el Zr 3*d*<sub>5/2</sub> varían entre 182,2 y 182,3 eV, de acuerdo a los valores publicados en bibliografía para el ZrO<sub>2</sub> [24]. Se ha incluido una columna con los valores de la relación superficial Cu/Zr del catalizador antes y después del primer y cuarto ciclo de reacción.

**Tabla 5.7.** Energías de ligadura (eV) y relación atómica Cu/Zr del catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>-u1 y 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>-u4.

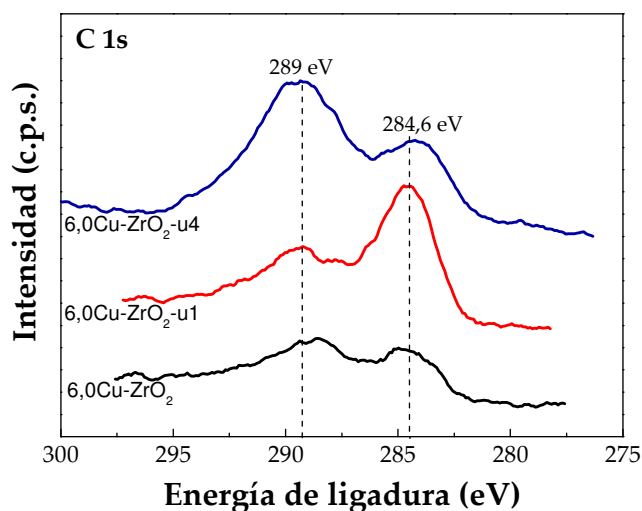
Muestra	Cu 2 <i>p</i> <sub>3/2</sub>	Zr 3 <i>d</i> <sub>5/2</sub>	Cu/Zr at.
6,0Cu-ZrO <sub>2</sub>	932,3	182,3	1,1
6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> -u1	932,2	182,2	1,2
6,0Cu-ZrO <sub>2</sub> -u4	932,2	182,2	1,2

Referencia C 1*s* = 284,6 eV; fuente Rayos X, Mg *hν* = 1253,6 eV; Factor de sensibilidad Cu 2*p*<sub>3/2</sub> = 4,2; Zr 3*d*<sub>5/2</sub> = 1,5.

Antes de reacción, el catalizador activado presenta una relación Cu/Zr de 1,1. mientras que tras el primer ciclo de reacción la relación Cu/Zr aumenta ligeramente hasta 1,2, y se mantiene constante después del cuarto ciclo. Estos resultados indican que durante la reacción no se produce una migración de las especies metálicas y la composición superficial prácticamente no varía.



Por último, en el espectro del nivel del C1s (Figura 5.13.) para todas las muestras se observa un pico a 284,6 eV correspondiente al carbono adventicio de contaminación. Además, aparece un pico a aproximadamente a 289 eV. En el caso del catalizador activado podría deberse a la presencia de carbonatos procedentes de los precursores que han quedado sin descomponer tras el tratamiento de activación aplicado, no obstante, aparece a un valor de BE elevado. Mientras que en el catalizador usado después de un ciclo de reacción este pico es muy ancho y presenta mayor intensidad por lo que puede ser asignado a residuos carbonosos depositados en la superficie, además el hecho de aparecer a una energía de enlace tan elevada sugiere que se trata de residuos de alto peso molecular, como polímeros. La intensidad y anchura del pico son mucho más acusadas en la muestra tras el cuarto ciclo de reacción. En conclusión, la formación de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador parece ser significativa.



**Figura 5.13.** Espectros XPS del nivel del C1s del catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> fresco, 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>-u1 y 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>-u4.

### 5.5.3. Identificación de las principales causas de desactivación

Tras los experimentos de reutilización del catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> se ha comprobado que éste se desactiva. Con el fin de determinar qué causas están contribuyendo a la desactivación del catalizador y evaluar su posible regeneración se llevó a cabo la caracterización de éste y del medio de reacción, como se ha mostrado en el anterior apartado 5.5.2.

Entre las posibles causas de desactivación se tiene la **lixiviación de metales Cu y Zr**. De los resultados obtenidos mediante el análisis por ICP-MS del medio líquido tras la reacción de hidrogenolisis y del catalizador sólido se determinó que no se produce la lixiviación de los elementos constituyentes del catalizador. Uno de los factores que más parece influir en la lixiviación de los metales es el pH de dicho medio [51, 54]. Hay que recordar que una de las conclusiones extraídas en el capítulo 4 de este manuscrito respecto a la serie de catalizadores basados en Cu-ZnO hace referencia a la lixiviación de las especies de Zn como consecuencia de la elevada acidez del medio de reacción. En este caso, empleando la serie de catalizadores basados en Cu-ZrO<sub>2</sub>, las medidas de pH del medio al final de la reacción indican que no varía significativamente, por tanto, el hecho de que no ocurra lixiviación efectivamente podría deberse a la no variación del pH del medio (o porque no se forman complejos).

Por otro lado, respecto a la **oxidación de las partículas metálicas**, los resultados de difracción de rayos X del catalizador usado en reacción (Figura 5.11.) junto con los espectros Auger del nivel del Cu LMM (Figura 5.12. (b)) revelan la oxidación parcial de cierta cantidad de cobre metálico a óxido de cobre (I) tras los cuatro ciclos de reacción, pero no tras el primer ciclo que es cuándo se produce un brusco descenso del rendimiento a 1,2-PDO. Es decir, tras el primer ciclo de reacción se produce la desactivación del catalizador, pero no se observa oxidación de las partículas metálicas de cobre. Por tanto, **hay que descartar la oxidación del cobre como una de las principales causas que provocan la caída de la selectividad a 1,2-PDO** tras el primer ciclo de reacción

En cuanto a la **sinterización de las partículas metálicas**, cuando se comparan los tamaños de las partículas de cobre metálico calculados aplicando la ecuación de Scherrer antes y después del primer y cuarto ciclo de la reacción de hidrogenolisis de glicerol (Tabla 5.6.), no se aprecia una sinterización significativa de dichas partículas. Por tanto, este fenómeno puede ser **descartado como posible causa de desactivación**.

Finalmente, hay que mencionar la **formación de depósitos orgánicos** sobre la superficie del catalizador como una causa muy probable de desactivación. No se realizó un experimento de EGA-MS a altas temperaturas, pero si se evaluó mediante los espectros de XPS del nivel del  $C1s$  del catalizador antes y después del primer y cuarto ciclo de reacción. Estos espectros mostraron un aumento significativo de su intensidad y anchura tras cada ciclo de reacción, indicando por consiguiente la formación de depósitos carbonosos sobre la superficie del catalizador usado. Además, la elevada energía de enlace a la que aparece el pico sugiere que estos depósitos pueden deberse a la formación de polímeros en la superficie. Esta última afirmación queda corroborada al observar la Figura 5.10. correspondiente a las medidas de actividad catalítica en la reacción de reutilización en la que se observó un aumento de la conversión hacia productos no identificados por cromatografía de gases y que suelen asignarse a productos de polimerización.

En resumen, la formación de residuos carbonosos sobre la superficie del catalizador parece ser un factor importante a tener en cuenta en la desactivación de este sistema catalítico. No obstante, la leve oxidación parcial de parte de Cu a  $Cu_2O$  tras los cuatro ciclos de reacción, si bien no es la principal causa de desactivación, está modificando la estructura cristalina inicial del catalizador.

## 5.6. PROCESOS TÉRMICOS DE REGENERACIÓN

En este apartado se describen los distintos procesos que se han estudiado para tratar de conseguir que el catalizador usado recupere el comportamiento catalítico que mostró inicialmente.

### 5.6.1. Procesos térmicos de regeneración del catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> usado

Considerando la modificación de la estructura del catalizador debido fundamentalmente a la formación de depósitos orgánicos sobre su superficie y a la oxidación parcial de parte de Cu metálico a Cu<sub>2</sub>O se ha considerado que un posible **método de regeneración** podría ser someter al catalizador usado a un proceso de activación térmica, de esta forma, además de volver a reducir el cobre presente se eliminan los depósitos orgánicos formados sobre la superficie del catalizador. Previo a dichos tratamientos, el catalizador usado se sometió a un proceso de lavado a reflujo con metanol durante un día y se secó a temperatura ambiente. El catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>-u4 lavado y secado se sometió a los tratamientos de regeneración que se resumen en la Tabla 5.8.

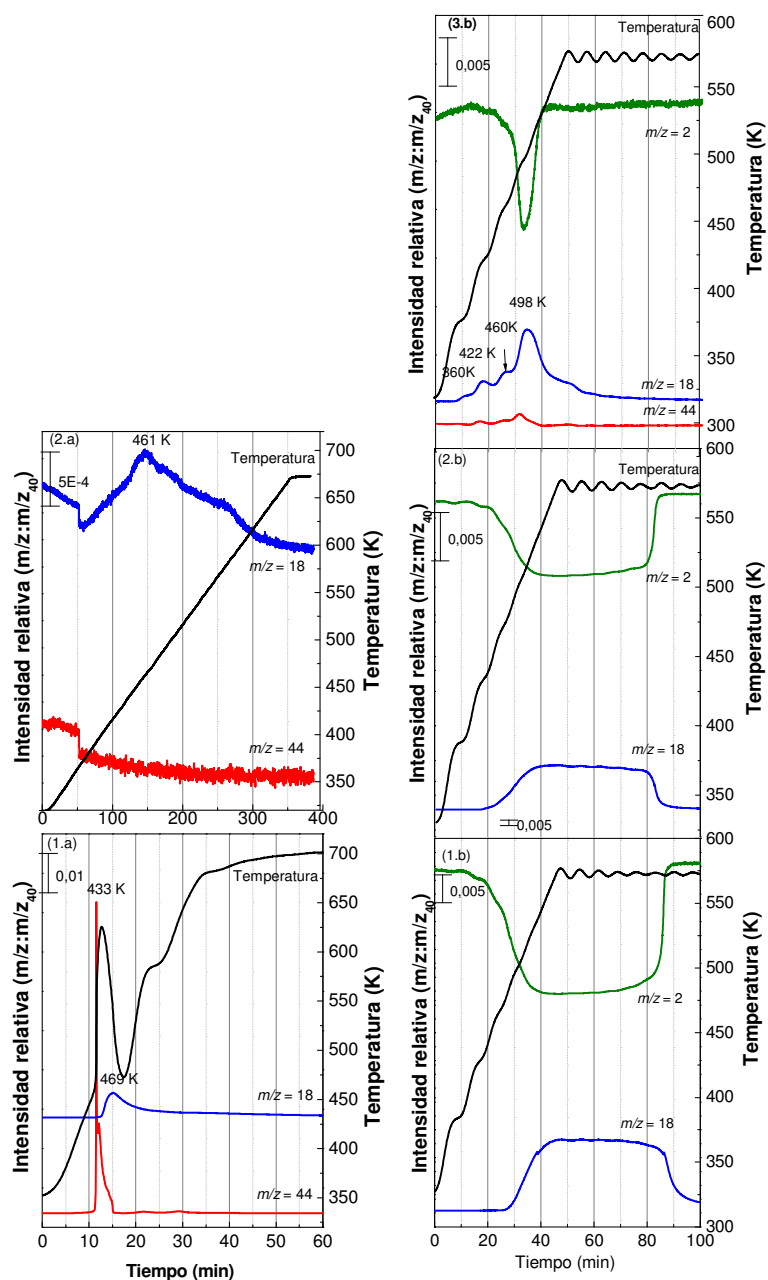
**Tabla 5.8.** Procesos térmicos de regeneración del catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>-u4.

Proceso	Calcinación	Reducción
1	1 h a 673 K, $\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	1 h a 573 K, $\beta = 5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$
2	1 h a 673 K, $\beta = 5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	1 h a 573 K, $\beta = 5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$
3	-	1 h a 573 K, $\beta = 5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$

Calcinación: flujo de 100 mL·min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>/Ar (20 % v/v). Reducción: flujo de 60 mL·min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>/Ar (5 % v/v).

En la Figura 5.14.(a) se representa la intensidad relativa de los fragmentos  $m/z = 18$  y  $44$ , representativos del H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>, respectivamente, correspondientes al proceso de calcinación y en la Figura 5.14.(b) se representa la intensidad relativa de los fragmentos  $m/z = 2$  y  $18$ , representativos del H<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, respectivamente, correspondientes al proceso de reducción, relativizados respecto a  $m/z = 40$  (Ar). El

resto de fragmentos monitorizados no registraron cambios significativos.



**Figura 5.14.** Procesos térmicos de regeneración del catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>-u4.

El **primer proceso de regeneración** es totalmente razonable ya que se trata de aplicar el mismo tratamiento de activación que a los precursores frescos, es decir, calcinar durante 1 h a 673 K ( $\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) con un flujo de  $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  de O<sub>2</sub>/Ar (20 %

v/v) y reducir bajo una corriente de 60 mL·min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>/Ar (5 % v/v) a 573 K durante 1 h ( $\beta = 5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Se observa que durante la calcinación (Figura 5.14.(1.a)), al alcanzar 433 K, ocurre un proceso de combustión altamente exotérmico que provoca un brusco incremento de la temperatura hasta 633 K. Este fenómeno exotérmico observado podría deberse a una velocidad de calentamiento elevada durante la calcinación, además, velocidades elevadas favorecen la sinterización de las partículas metálicas, y por consiguiente, la pérdida de actividad del catalizador (ver resultados más adelante). En cuanto al proceso de reducción (Figura 5.14.(1.b)), el consumo de H<sub>2</sub> y el desprendimiento de H<sub>2</sub>O son 35 veces superiores al estequiométrico (es decir, la cantidad de hidrógeno necesaria para reducir las especies de cobre presentes en el catalizador) sugiriendo que deben estar ocurriendo otros procesos en los que se consume H<sub>2</sub> al margen de la propia reducción de Cu<sub>2</sub>O.

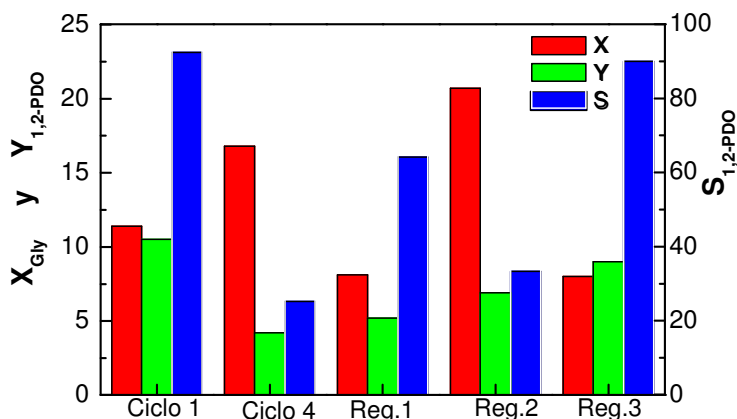
Teniendo en cuenta lo anterior, **el segundo proceso de regeneración** fue igual al primero pero disminuyendo la velocidad de calentamiento, de forma que el tratamiento térmico aplicado consistió en calcinar durante 1 h a 673 K ( $\beta = 1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ) con un flujo de 100 mL·min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>/Ar (20 % v/v) y reducir bajo una corriente de 60 mL·min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>/Ar (5% v/v) a 573 K durante 1 h ( $\beta = 5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ ). En éste caso, durante la calcinación no se observó ningún proceso fuertemente exotérmico (Figura 5.14. (2.a), y únicamente se registró el desprendimiento de agua, pero no de CO<sub>2</sub>, posiblemente porque la temperatura máxima que se alcanzó no es suficiente para la eliminación de los compuestos orgánicos depositados sobre la superficie del catalizador. Durante el proceso de reducción de nuevo se registró un consumo de H<sub>2</sub> y un desprendimiento de H<sub>2</sub>O mucho mayor que el estequiométrico para reducir todo el contenido en cobre (Figura 5.14.(2.b), en este caso 49 veces superior.

En ambos procesos se descarta que el elevado consumo de hidrógeno pueda provenir de la reducción de oxígeno que entra al reactor como consecuencia de una posible fuga, ya que no se observa ningún cambio en las señales correspondientes a los fragmentos asociados al oxígeno y al nitrógeno. Parece más acertado pensar que dicho

consumo de hidrógeno se deba a la hidrogenación de las especies carbonosas depositadas sobre la superficie del catalizador. Consecuentemente, un **tercer proceso de regeneración** consistió en someter al catalizador a una reducción directa bajo una corriente de  $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (5 % v/v) a 573 K durante 1 h ( $\beta = 5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ ), omitiendo el paso previo de calcinación en aire. En la Figura 5.14.(3.b). se observa que el consumo de  $\text{H}_2$  en este caso es notablemente inferior al de los anteriores. Dado que inicialmente se parte de un catalizador que contiene cobre metálico junto a una pequeña cantidad de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , esto puede sugerir que la presencia de  $\text{CuO}$  juega algún papel en la hidrogenación de los compuestos carbonosos mencionados. Por otro lado, presenta un pico muy ancho de desprendimiento de  $\text{H}_2\text{O}$ , distinguiéndose varios máximos de temperatura. A 360 K ocurre un proceso de deshidroxilación, a 422 K se observa un pico de desprendimiento  $\text{H}_2\text{O}$  al mismo tiempo que se desprende  $\text{CO}_2$ , lo que se asocia a un proceso conjunto de deshidroxilación y descarbonatación. A 460 K de nuevo se observa un pequeño máximo en la curva del fragmento relativo al desprendimiento de  $\text{H}_2\text{O}$ . Finalmente, a 498 K se tiene el pico más grande de desprendimiento de  $\text{H}_2\text{O}$ , junto a un pequeño pico de desprendimiento de  $\text{CO}_2$  a una temperatura ligeramente inferior, 485 K.

#### 5.6.2. Eficacia de los procesos térmicos de regeneración del catalizador $6,0\text{Cu-ZrO}_2$

Tras aplicar los correspondientes tratamientos térmicos de regeneración se procedió a realizar las medidas de actividad catalítica en la reacción de hidrogenolisis de glicerol bajo las siguientes condiciones de reacción: 25 g de una solución acuosa de glicerol al 40 % en peso, 0,6 gramos de catalizador (6 % en peso respecto al glicerol), 473 K, 4,0 MPa de  $\text{H}_2$  y tiempo de reacción 8 h. A continuación, en la Figura 5.15. se representa la conversión, el rendimiento y la selectividad del catalizador  $6,0\text{Cu-ZrO}_2$  en el primer y cuarto ciclo de la reacción de reutilización y tras aplicar cada uno de los correspondientes procesos térmicos de regeneración estudiados.



**Figura 5.15.** Conversión rendimiento y selectividad a 1,2-PDO en el primer y cuarto ciclo de la reacción de reutilización y tras aplicar los correspondientes tratamientos térmicos de regeneración.

Al aplicar el **primer proceso de regeneración**, no se consiguió recuperar el rendimiento a 1,2-PDO mostrado inicialmente (10,5 % frente a 5,2 %). La selectividad si mejoró en cierta medida llegando a aumentar desde el 25,2 % en el cuarto ciclo hasta el 64,2 %, sin embargo, la conversión fue incluso inferior a la obtenida anteriormente (8,1 % frente a 16,8 % en el cuarto ciclo). Por tanto, como se sugería al observar las gráficas referentes a la calcinación de la muestra (Figura 5.14. (1.a)), el hecho de que se de un proceso altamente exotérmico podría estar afectando a la estructura del catalizador.

En cuanto a los resultados de actividad catalítica con el catalizador tras aplicar el **segundo proceso de regeneración**, el rendimiento a 1,2-PDO fue algo superior respecto al mostrado al aplicar el anterior tratamiento, sin embargo, sólo supuso el 66 % respecto al mostrado por el catalizador fresco, debido a que se produjo un aumento de la conversión (20,7 %) pero la selectividad fue muy similar a la mostrada tras el cuarto ciclo de reacción (33,3 %). Finalmente, tras aplicar el **tercer proceso de regeneración** en una única etapa, el rendimiento fue recuperado prácticamente a sus valores iniciales (9 % frente a 10,5 %), debido al aumento de la selectividad a 1,2-PDO hasta el 90 %, a pesar de que la conversión sólo alcanzó el 8 %. En **resumen** se puede afirmar que el empleo de un tratamiento consistente en la reducción del catalizador usado, en una única etapa, resulta un procedimiento eficaz para recuperar su actividad



catalítica.

Para poder relacionar los datos de actividad catalítica con los fenómenos observados durante la aplicación de los distintos tratamientos térmicos de regeneración a los que fue sometido el catalizador  $6,0\text{Cu-ZrO}_2\text{-u4}$  resulta necesario analizar conjuntamente toda la información.

Al aplicar el **primer proceso de regeneración** se recuperó parcialmente la selectividad que mostraba inicialmente el catalizador pero no la conversión. Esto hace pensar que con dicho tratamiento los centros metálicos sobre los que tiene lugar la reacción de hidrogenación han sido recuperados. A diferencia de los centros ácidos sobre los que ocurre la deshidratación del glicerol y que son los responsables de la conversión mostrada por el catalizador. Esto indicaría que el tratamiento térmico no ha sido el adecuado. Si se analiza lo ocurrido al aplicar el **segundo proceso de regeneración**, la conversión alcanzó un valor superior al alcanzado en el primer ciclo de la reacción de reutilización, pero la selectividad fue muy baja, del orden de la mostrada en el cuarto ciclo de la reacción. Esto indicaría que con el tratamiento térmico aplicado de alguna manera se han reactivado los centros ácidos responsables de la conversión pero se ha debido afectar negativamente a los centros metálicos. Finalmente, con el **tercer proceso de regeneración**, se recuperó casi en su totalidad la selectividad inicial del catalizador  $6,0\text{Cu-ZrO}_2$  (90,0 % frente a 92,4 %), aunque la conversión continuó siendo ligeramente inferior (8,0 % frente a 11,4 %). Por tanto, con la reducción directa del catalizador usado se recuperan los centros metálicos activos para la etapa de hidrogenación del producto intermedio de reacción, y en consecuencia la selectividad es similar a la inicial. Sin embargo, este tratamiento resulta insuficiente para la eliminación completa de los depósitos orgánicos que bloquean el acceso a los centros activos para que se de la etapa de deshidratación de glicerol, y por consiguiente, la conversión no puede ser recuperada íntegramente, aunque dicho tratamiento es el más efectivo de los aplicados.

## 5.7. CONCLUSIONES

A partir de los resultados presentados y de la discusión de los mismos, se han extraído las siguientes conclusiones:

1. Los catalizadores con mayor contenido de cobre, es decir 2,5Cu-ZrO<sub>2</sub> y 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, son los que mejor comportamiento catalítico presentan en la hidrogenolisis de glicerol, con una conversión moderada, en torno al 10 %, y alta selectividad a 1,2 PDO, superior al 90 %.
2. Con respecto a la estabilidad del sistema catalítico Cu-ZrO<sub>2</sub> en el medio de reacción, ha sido estudiada para uno de los catalizadores más activos de la serie, como es 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>. Esta muestra es bastante estable durante su uso en la reacción de hidrogenolisis ya que no se detecta lixiviación significativa de los componentes del catalizador en el medio de reacción, sólo se aprecia una ligera reoxidación y sinterización de cobre tras cuatro ensayos. Sin embargo, se observa una clara desactivación del mismo, la cual se atribuye a la formación de depósitos orgánicos sobre la superficie del catalizador.
3. El ensuciamiento por depósitos carbonosos parece localizarse sobre las especies metálicas de Cu ya que la desactivación se debe fundamentalmente a la caída de la selectividad a 1,2-PDO. Esta causa de desactivación es reversible y se ha demostrado que el catalizador puede ser regenerado mediante un simple tratamiento térmico de reducción recuperando casi un 90 % del rendimiento con respecto al del catalizador fresco.

## 5.8.BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Agrell, H. Birgersson, M. Boutonnet, I. Melián-Cabrera, R.M. Navarro, J.L.G. Fierro, *Journal of Catalysis* 219 (2003) 389-403.
- [2] Y. Amenomiya, *Applied Catalysis* 30 (1987) 57-68.
- [3] G.J.J. Bartley, R. Burch, *Applied Catalysis* 43 (1988) 141-153.
- [4] R.A. Koeppel, A. Baiker, *Applied Catalysis A: General* 84 (1992) 77-102.
- [5] M. Kurtz, H. Wilmer, T. Genger, O. Hinrichsen, M. Muhler, *Catalysis Letters* 86 (2003) 77-80.
- [6] T. Shishido, *Applied catalysis A: General* 303 (2006) 62-71.
- [7] K. Tanabe, *Mater. Chem. Phys.* 13 (1985) 347.
- [8] D. Bianchi, J.L. Gass, M. Khalfallah, S.J. Teichner, *Applied Catalysis A: General* 101 (1993) 297-315.
- [9] N. Kanoun, M.P. Astier, G.M. Pajonk, *Catalysis Letters* 15 (1992) 231-235.
- [10] R.A. Koeppel, A. Baiker, A. Wokaun, *Applied Catalysis A: General* 84 (1992) 77-102.
- [11] R.A. Köppel, C. Stöcker, A. Baiker, *Journal of Catalysis* 179 (1998) 515-527.
- [12] J. Liu, J. Shi, D. He, D. Zhang, X. Wu, Y. Liang, Q. Zhu, *Applied Catalysis A: General* 218 (2001) 113-119.
- [13] Y. Nitta, T. Fujimatsu, Y. Okamoto, T. Imanaka, *Catalysis Letters* 17 (1993) 157-165.
- [14] Y. Nitta, O. Suwata, Y. Ikeda, Y. Okamoto, T. Imanaka, *Catalysis Letters* 26 (1994) 345-354.
- [15] E. Ortelli, J. Weigel, A. Wokaun, *Catalysis Letters* 54 (1998) 41-48.
- [16] M.D. Rhodes, A.T. Bell, *Journal of Catalysis* 233 (2005) 198-209.
- [17] J.P. Breen, J.R.H. Ross, *Catalysis Today* 51 (1999) 521-533.
- [18] S. Esposito, M. Turco, G. Bagnasco, C. Cammarano, P. Pernice, A. Aronne, *Applied Catalysis A: General* 372 48-57.
- [19] A. Szzyzbalski, F. Girgsdies, A. Rabis, Y. Wang, M. Niederberger, T. Ressler, *Journal of Catalysis* 233 (2005) 297-307.
- [20] C.Z. Yao, L.C. Wang, Y.M. Liu, G.S. Wu, Y. Cao, W.L. Dai, H.Y. He, K.N. Fan, *Applied Catalysis A: General* 297 (2006) 151-158.
- [21] Y. Bai, D. He, S. Ge, H. Liu, J. Liu, W. Huang, *Catalysis Today* 149 111-116.
- [22] D. Gasser, A. Baiker, *Applied Catalysis* 48 (1989) 279-294.
- [23] Y. Sun, P.A. Sermon, *Catalysis Letters* 29 (1994) 361-369.
- [24] Z. Liu, M.D. Amiridis, Y. Chen, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 1251-1255.
- [25] S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara, K. Inui, M. Yokota, *Applied Catalysis A: General* 347 (2008) 186-191.
- [26] G. Wu, Y. Sun, Y.W. Li, H. Jiao, H.W. Xiang, Y. Xu, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 626 (2003) 287-293.
- [27] M. Shimokawabe, H. Asakawa, N. Takezawa, *Applied Catalysis* 59 (1990) 45-58.

- [28] D.L. Hoang, H. Lieske, *Catalysis Letters* 27 (1994) 33-42.
- [29] C. Dall'Agnol, A. Gervasini, F. Morazzoni, F. Pinna, G. Strukul, L. Zanderighi, *Journal of Catalysis* 96 (1985) 106-114.
- [30] M. Turco, G. Bagnasco, C. Cammarano, P. Senese, U. Costantino, M. Sisani, *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (2007) 46-57.
- [31] Y. Zhao, K. Tao, H.L. Wan, *Catalysis Communications* 5 (2004) 249-252.
- [32] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids—Principles, Methodology and Applications*, 1999.
- [33] K. Klier, *Adv. Catal.* 31 (1982) 243.
- [34] K. Okamoto, K. Fukino, T. Imanaka, S. Teranishi, *J. Phys. Chem.* 87 (1987) 3740-3747.
- [35] T.H. Fleisch, G.J. Mains, *Applications of Surface Science* 10 (1982) 51-62.
- [36] H.W. Chen, J.M. White, J.G. Ekerdt, *Journal of Catalysis* 99 (1986) 293-303.
- [37] N.S. McIntyre, M.G. Cook, *Analytical Chemistry* 47 (1975) 2208-2213.
- [38] C.D. Wagner, L.H. Gale, R.H. Raymond, *Anal. Chem.* 51 (1979) 466-482.
- [39] C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J.W. Allison, C.J. Powell, J.R. Rumble Jr., *NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (Web Version)*. <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [40] E. Jobson, A. Baiker, A. Wokaun, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 1131-1137.
- [41] J. Nickl, D. Dutoit, A. Baiker, U. Scharf, A. Wokaun, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 97 (1993) 217-228.
- [42] M. Balaraju, V. Rekha, P.S. Sai Prasad, N. Lingaiah, *Catalysis Letters* 126 (2008) 119-124.
- [43] S. Wang, *Catalysis Letters* 117 (2007) 62-67.
- [44] Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, X. Zhang, C. Xia, *Chemistry of materials* 20 (2008) 5090-5099.
- [45] Z. Yuan, J. Wang, L. Wang, W. Xie, P. Chen, Z. Hou, X. Zheng, *Bioresource Technology* 101 (2010) 7088-7092.
- [46] A. Bienholz, F. Schwab, P. Claus, *Green Chemistry* 12 (2010) 290-295.
- [47] A. Bienholz, H. Hofmann, P. Claus, *Applied Catalysis A: General* In Press, Corrected Proof.
- [48] M. Balaraju, V. Rekha, P.S.S. Prasad, B.L.A. Devi, R.B.N. Prasad, N. Lingaiah, *Applied Catalysis A: General* 354 (2009) 82-87.
- [49] R.B. Mane, A.M. Hengne, A.A. Ghalwadkar, S. Vijayanand, P.H. Mohite, H.S. Potdar, C.V. Rode, *Catalysis Letters* (2010) 1-7.
- [50] D.C. Frost, A. Ishitani, C.A. McDowell, *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* 24 (1972) 861-877.
- [51] M. Besson, P. Gallezot, *Catalysis Today* 81 (2003) 547-559.
- [52] L. Guo, J. Zhou, J. Mao, X. Guo, S. Zhang, *Applied Catalysis A: General* 367 (2009) 93-98.

- [53] M.V. Twigg, M.S. Spencer, *Applied Catalysis A: General* 212 (2001) 161-174.
- [54] B. Blanc, A. Bourrel, P. Gallezot, T. Haas, P. Taylor, *Green Chemistry* 2 (2000) 89-91.



## **CAPÍTULO 6.**

**Sistema catalítico basado en Cu-CeO<sub>2</sub>.**

**Efecto de la adición de bases al medio de reacción**





6.1. Introducción .....	207
6.2. Preparación de catalizadores .....	212
6.3. Medidas de actividad en la hidrogenolisis de glicerol con los catalizadores preparados .....	214
6.4. Caracterización de los catalizadores .....	219
6.4.1. Caracterización de los precursores catalíticos y del proceso de activación...	219
6.4.2. Caracterización de los catalizadores activados. Relación con la actividad catalítica.....	224
6.5. Adición de bases al medio de reacción usando 6,0Cu-CeO <sub>2</sub> como catalizador ...	234
6.5.1. Evaluación de la actividad catalítica y de la lixiviación .....	235
6.5.2. Caracterización del catalizador sólido 6,0Cu-CeO <sub>2</sub> tras reacción en presencia de compuestos básicos en el medio de reacción y relación con la actividad catalítica mostrada. ....	240
6.6. Conclusiones .....	252
6.7. Bibliografía .....	254



En este capítulo se han estudiado dos catalizadores donde el **zirconio**, en el catalizador binario Cu-ZrO<sub>2</sub>, se ha **sustituido parcial o totalmente por CeO<sub>2</sub>** con el objetivo de mejorar las propiedades catalíticas del catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, aumentando su rendimiento a 1,2-PDO sin disminuir la estabilidad en las mismas condiciones de reacción que se han empleado en el capítulo anterior. El **contenido de este capítulo** comienza con un apartado de introducción donde se justifica la selección del CeO<sub>2</sub> y se revisan los trabajos que han tratado estos sistemas binarios Cu-CeO<sub>2</sub> y ternario Cu-CeZrO en otras reacciones, dado que su uso en la reacción de hidrogenolisis es bastante novedosa, limitándose a unos pocos estudios sobre el efecto promotor del óxido de cerio. Se continúa con una adecuada descripción de la preparación de estos dos catalizadores. Seguidamente se describe el comportamiento catalítico y se realiza la caracterización exhaustiva de los dos catalizadores, y se compara con el binario de 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>. Posteriormente, y debido a que la presencia de cerio le resta estabilidad al catalizador, se hace un estudio sistemático de la adición de bases al medio de reacción cuando se utiliza como catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>, que es el catalizador que mejor comportamiento catalítico presentó. Esta estrategia se ha mostrado como una solución excelente para mejorar la estabilidad junto con el comportamiento catalítico de dicho catalizador. Finalmente, se caracteriza el catalizador usado tras la adición de diferentes bases con objeto de explicar dicho comportamiento.

## 6.1.INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior se ha visto que los catalizadores basados en Cu-ZrO<sub>2</sub> con alto contenido en cobre alcanzan un rendimiento a 1,2-PDO moderado en las condiciones de reacción ensayadas y que se desactivan durante la reacción de hidrogenolisis por formación de depósitos hidrocarbonosos sobre la superficie del catalizador. Sin embargo, estos catalizadores **son estables frente a la lixiviación en el medio de reacción** y pueden ser regenerados mediante un simple tratamiento térmico de reducción. Esto los hace atractivos y merece la pena profundizar en la mejora de su rendimiento a 1,2-PDO.

Para ello, **se ha incorporado a este sistema un tercer componente**, como es el **óxido de cerio**, que se presenta como un excelente candidato en la formulación de un catalizador ternario, puesto que algunas de sus **propiedades** lo hacen muy interesante: (i) es conocido que la adición de éste influye en la morfología, área superficial y en las propiedades ácido-base [1]; (ii) su capacidad de almacenar, liberar y transportar oxígeno [2], y (iii) en el caso concreto de los catalizadores Cu-CeO<sub>2</sub>, mejorar la reversibilidad redox entre el cobre y el cerio (Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> y Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>)[3-9]; (iv) el óxido de cerio inhibe la pérdida de área metálica superficial y la sinterización de las partículas [10] que se pueden producir durante los tratamientos térmicos de activación y durante la reacción de hidrogenólisis y finalmente (v) la presencia de óxido de cerio favorece la gasificación de los depósitos de coque [11].

Por otro lado, los catalizadores mixtos de óxidos metálicos que contienen Cu, Ce y Zr son utilizados ampliamente en otras reacciones catalíticas heterogéneas como son la producción de hidrógeno para celdas de combustible (reformado de metanol con vapor de agua [12] y *water – gas shift* [13]), oxidación selectiva de CO [14], reducción catalítica de NO para el control de las emisiones de automóviles [15], entre las más destacadas. En estos catalizadores, el cobre en su estado reducido es la fase activa, siendo los óxidos de cerio y de zirconio los soportes que mejoran la actividad catalítica y la estabilidad del material mediante interacciones metal-soporte, favoreciendo además la dispersión metálica [16-19]. En la gran mayoría de las reacciones en las que se emplean los sistemas ternarios basados en Cu, Ce y Zr se describe la formación de soluciones sólidas entre el Ce y el Zr [13, 14, 16, 20-22]. La presencia de esta fase aumenta la movilidad de los átomos de oxígeno y mejora las propiedades redox de los óxidos mixtos. Usachev *et al.* [14] señala que la formación de óxidos mixtos Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> implica la formación de partículas cristalinas de menor tamaño, y por tanto, mayor dispersión. En reacciones como la reacción de reformado de metanol con vapor de agua [12] o la reducción catalítica de NO [15] se ha encontrado que los catalizadores basados en Cu, Ce y Zr resultan más activos que los correspondientes catalizadores binarios. La explicación que se propone para justificar

la mayor actividad del catalizador ternario se basa en que durante la reacción se forma una mezcla de Cu y Cu<sub>2</sub>O, y estas últimas especies favorecen la estabilización de las partículas de cobre metálico, aumentando la dispersión y la estabilidad. Por el contrario, cuando se tiene un catalizador de CuO durante la reacción se forma Cu, cuando se tiene un catalizador de Cu/ZrO<sub>2</sub>, se forma únicamente Cu<sub>2</sub>O y cuando se tiene un catalizador de Cu/CeO<sub>2</sub>, se forma principalmente Cu junto a trazas de Cu<sub>2</sub>O.

En cuanto a la reacción de hidrogenolisis de glicerol, no se conoce aún el empleo de catalizadores de Cu, Ce y Zr. En general no se han descrito **catalizadores ternarios** para esta reacción, a excepción de los publicados por Meher *et al.* [23] con hidrotalcitas de CuZnAl en que se consigue una conversión del 52 % y una selectividad a 1,2-PDO del 93 – 94 % empleando una disolución acuosa al 80 % en peso de glicerol, 5 % en peso de catalizador, 473 K, 1,4 MPa de presión de hidrógeno y 24 horas de reacción. También se puede destacar el trabajo de Huang *et al.* [24] con catalizadores CuZnAl alcanzando un 20,4 % de conversión y selectividad a 1,2-PDO de un 80 %, bajo unas condiciones de operación de 473 K, 5 MPa de presión de hidrógeno, con 60 gramos de una disolución acuosa al 60 % en peso de glicerol y 1,8 gramos de catalizador durante 10 horas de reacción.

En referencia **al uso de catalizadores Cu-CeO<sub>2</sub> en otras reacciones** destacan la reacción de oxidación selectiva de CO [3-5, 7, 14, 25-30], la reacción de *water – gas shift* [9, 13, 31-34], la reducción de NO [3, 15], la descomposición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [35], la oxidación húmeda de fenol [36], la síntesis de metanol [37] y la reacción de reformado de metanol con vapor de agua [19, 38] entre las más destacadas. Liu *et al.* [38] presentaron un estudio comparativo de catalizadores Cu/CeO<sub>2</sub>, Cu/ZnO, Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cu/ZnAlO en la reacción de reformado de metanol con vapor, encontrando que el catalizador Cu/CeO<sub>2</sub> resultó ser el más activo bajo las mismas condiciones de reacción. Las diferencias las atribuyeron a la mayor dispersión metálica y las fuertes interacciones metal–soporte en este catalizador frente al resto [5], como consecuencia de la mayor reducibilidad del CuO favorecida por la presencia de cerio [33] y la formación de soluciones sólidas de los iones de cobre en la matriz del CeO<sub>2</sub>.

Respecto al **uso de catalizadores Cu-CeO<sub>2</sub> en la reacción de hidrogenolisis de glicerol**, recientemente varios grupos de investigación han presentado los resultados obtenidos empleando sistemas catalíticos basados en cerio. Sato *et al.* [39] describen la reacción de deshidratación de glicerol en fase vapor con catalizadores de cobre soportados sobre distintos óxidos. Según los autores, con 0,5 gramos de un catalizador de Cu/CeO<sub>2</sub> (10 % en peso de cobre), empleando un caudal de 1,8 cm<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup> de una disolución acuosa al 30 % en peso de glicerol y tras 5 horas de reacción, se alcanza una conversión moderada (29 %) pero con una selectividad a acetol muy baja (31 %). Kinage *et al.* [40] han empleado un catalizador de CeO<sub>2</sub> dopado con un 5 % en peso de Na, operando en continuo en un reactor de lecho fijo, a 623 K. Inicialmente mostró una conversión de glicerol ligeramente superior al 70 %, disminuyendo y estabilizándose a partir de las 8 horas de reacción en torno al 15 %. La selectividad a acetol aumentó progresivamente hasta alcanzar el 80 % a las 24 horas de reacción. También se debe destacar el trabajo de Yu *et al.* [41] en el que se muestra el gran efecto promotor que se consigue en la reacción de hidrogenolisis de glicerol mediante la adición de cerio a un catalizador de Ni soportado sobre carbón activado (AC). En una reacción con 150 mL de una disolución acuosa al 15 % en peso de glicerol, 6,95 gramos de catalizador, a 473 K, presión de hidrógeno de 5 MPa, tras 6 horas de reacción se alcanzó una conversión de 90,4 % y 65,7 % de selectividad, frente a 57,5 % y 65,6 % de conversión y 77,9 % y 73,5 % de selectividad de los catalizadores Ni-Cu/AC o Ni-Zn/AC, respectivamente.

Consecuentemente, el efecto positivo de la incorporación de cerio parece razonable en esta reacción. No hay que olvidar que el medio de reacción final puede alcanzar una acidez considerable y parece razonable que pueda afectar a la **lixiviación de este nuevo componente (Ce)**. Una de las formas más intuitivas de evitar este fenómeno es el control del pH, como ha sugerido Gallezot *et al.* [42] en la reacción de hidrogenolisis de sorbitol en fase acuosa con catalizadores de CuO-ZnO. Pueden seguirse diferentes estrategias para controlar la acidez del medio, aunque el más simple sin lugar a dudas, es la **incorporación de distintas bases**, tanto líquidas como sólidas, **al medio de reacción** y es precisamente esto lo que se va a estudiar. Se

pretende analizar si la alcalinización del medio de reacción evita la lixiviación del cerio y por tanto se consigue la estabilidad del sistema catalítico y como puede esto afectar al comportamiento catalítico.

La **incorporación tanto de bases** [40, 43-48] **como ácidos** [49-55] **al medio de reacción** cuando se emplean catalizadores basados en metales nobles para la hidrogenolisis de glicerol ha sido estudiada por diferentes grupos de trabajo, observándose que puede afectar significativamente a la actividad y selectividad de dicha reacción. Como se ha descrito en el apartado 1.2.2. de esta memoria, en general se trata de estudios no muy exhaustivos en los que ciertos autores proponen que los cambios en el comportamiento catalítico son atribuidos a que en presencia de una base la reacción transcurre a través de un mecanismo de deshidrogenación/deshidratación/hidrogenación [46, 56-58]. Sin embargo, otros autores como Wang *et al.* [48] señalan que independientemente de cuál sea el pH inicial, éste rápidamente tiende a alcanzar un valor constante alrededor de 6,5, por lo que no debe afectar al mecanismo de reacción. Estos autores encuentran que el tamaño de las partículas cristalinas es menor en los catalizadores usados en las que el pH inicial fue más elevado y paralelamente se observa una mejora en la actividad y selectividad del catalizador. Por tanto, atribuyen los cambios en la actividad catalítica a la influencia del pH en la estructura del catalizador.

En el trabajo presentado por Feng *et al.* [46], en el que estudian el efecto de la **adición de distintas bases utilizando catalizadores de Ru/TiO<sub>2</sub>** en la reacción de hidrogenolisis de 5 mL de una disolución acuosa al 20 % en peso de glicerol, 453 K y una presión de hidrógeno de 3 MPa se sugiere que los cationes metálicos que mayor influencia ejercen en la actividad siguen el orden  $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ . Estas mismas conclusiones se dan en la reacción de hidrogenación de cetonas por otros autores, si bien no están claras las razones de este comportamiento [59]. Por otro lado, en referencia a la cantidad de base añadida, el grupo de Feng presenta un estudio utilizando distintas cantidad de LiOH (desde 0 a 2 mmol) y encuentran que al

aumentar la cantidad de base, la conversión aumenta hasta alcanzar el máximo valor con 1 mmol de base, al seguir aumentando la cantidad de dicha base, la conversión disminuye. Respecto a la selectividad, también se observa una mejora hasta alcanzar un cierto valor (1 mmol), a partir del cual la cantidad de base añadida no ejerce ninguna influencia [47, 60] y la selectividad a EG disminuye [61].

En **resumen**, aunque la adición de bases se plantea con el propósito de mejorar la estabilidad del catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>, no puede descartarse que además promueva la reacción de hidrogenolisis de glicerol. En cualquier caso, dicho efecto promotor dependerá del tipo y estado de la base añadida, así como de la cantidad. Todos estos factores serán estudiados en este capítulo.

## 6.2.PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Para la preparación de estos materiales se han recogido en bibliografía distintos métodos, siendo los más comunes la coprecipitación [27, 62] y los métodos sol-gel [28]. En este trabajo se ha empleado la metodología de coprecipitación ya que se consiguen catalizadores con buenas propiedades físico-químicas y además es el método que se ha empleado en la preparación del resto de catalizadores estudiados en esta Tesis Doctoral, ver apartado 4.2. En este caso, los reactivos utilizados fueron Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (Fluka, 98–100 %), ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O (Sigma Aldrich, 99,9 %) y Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Alfa Aesar, 99,5 %), en una proporción tal para obtener una solución con un contenido total de 0,3 M en metales. El agente precipitante fue carbonato sódico, manteniendo pH constante (para el catalizador de zirconio un pH = 7 y para el catalizador de cerio un pH = 6).

En cuanto a la preparación del **catalizador ternario de cobre, cerio y zirconio**, se ha seguido un procedimiento ligeramente diferente y que ha sido descrito por Oguchi *et al.* [12], partiendo de las sales precursoras de cobre, cerio y zirconio, en la proporción adecuada para obtener un catalizador con una relación Cu: Ce: Zr de 8:1:1. Se decidió esta composición para mantener una composición molar similar a la de los catalizadores binarios (85 % molar), con una relación atómica Ce/Zr = 1. Además,



Oguchi *et al.* [12] encontraron ésta composición como la óptima en la reacción de reformado de metanol con vapor de agua, con la ventaja añadida de que resultó el catalizador más estable frente a la desactivación puesto que esta composición concreta favorece la formación de un óxido mixto de Ce y Zr, que se caracteriza por su elevada estabilidad. Se disolvieron las sales en agua desionizada mediante agitación a 353 K durante 20 minutos. A continuación se añadió el agente precipitante, en este caso una disolución 3 M de NaOH (Panreac, > 98 %) hasta alcanzar un pH de 11, que se considera el punto final de la coprecipitación. El empleo de un valor de pH mucho más elevado para la preparación del catalizador ternario que para los binarios se debe a que un valor inferior (pH = 6) no aseguraría la precipitación homogénea de los tres cationes metálicos simultáneamente. Por el contrario, un pH elevado (pH = 11) favorece una lenta precipitación y la formación del óxido mixto  $Ce_xZr_{1-x}O_2$ . La suspensión formada se dejó envejecer durante 4 horas a la temperatura de síntesis (353 K). Finalmente, el sólido precipitado se filtró a vacío y se lavó con agua desionizada para eliminar las trazas de sodio hasta que la conductividad de las aguas de lavado fue similar a la del agua desionizada (aproximadamente  $2 \mu S \cdot cm^{-1}$ ). El precipitado final se dejó secando durante 12 horas a 363 K. Los precursores obtenidos fueron calcinados (el catalizador binario de zirconio y el ternario de cobre, cerio y zirconio a 673 K, mientras que el catalizador binario de cerio a 773 K) en presencia de un flujo de  $100 mL \cdot min^{-1}$  de  $O_2/Ar$  20 % v/v durante 1 h ( $\beta = 10 K \cdot min^{-1}$ ) y posteriormente reducidos a 573 K ( $60 mL \cdot min^{-1}$ ,  $H_2/Ar$  5 % v/v) durante 1 h ( $\beta = 5 K \cdot min^{-1}$ ). Tanto la temperatura de calcinación como la de reducción fueron deducidas en base a los resultados obtenidos mediante experimentos de EGA-MS y TPR- $H_2$ , respectivamente, que serán descritos detalladamente más adelante.

En cuanto a la **nomenclatura utilizada**, el catalizador binario de zirconio conserva la misma nomenclatura adoptada en el capítulo 5,  $6,0Cu-ZrO_2$ , para el catalizador ternario  $Cu-CeZrO$  y para el catalizador binario de cerio  $6,0Cu-CeO_2$ , indicando el número la relación atómica Cu/M teórica donde M se refiere a Zr o Ce.

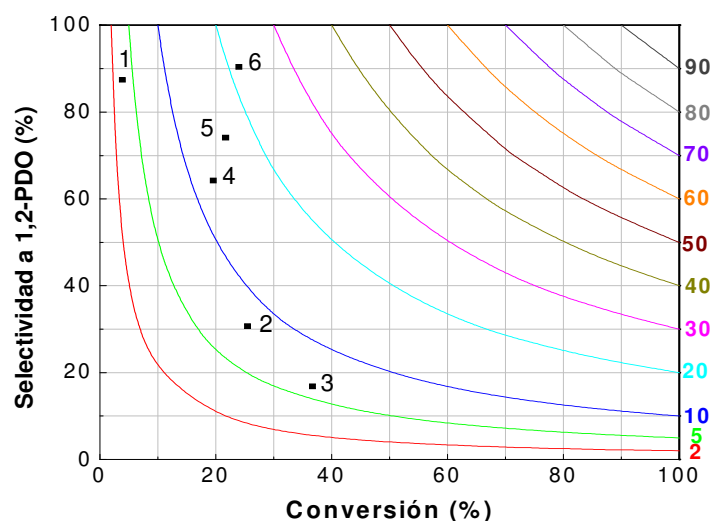
### 6.3.MEDIDAS DE ACTIVIDAD EN LA HIDROGENOLISIS DE GLICEROL CON LOS CATALIZADORES PREPARADOS

En este apartado se presenta el estudio de la actividad catalítica mostrada por los tres catalizadores preparados 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, Cu-CeZrO y 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> en la reacción de hidrogenolisis de glicerol a 1,2-PDO. Los catalizadores fueron evaluados utilizando el equipo de reacción descrito en la sección 3.2.2., bajo las condiciones de operación empleadas con la serie de catalizadores Cu-ZnO del capítulo 4 (Experimento 1 de la Tabla 6.1.). La actividad catalítica que mostraron los catalizadores 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> y 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> fue muy pobre, con un rendimiento a 1,2-PDO del 3,3 % y 3,4 %, respectivamente, por lo que se decidió emplear **condiciones de operación más favorables** (severas) para poder observar con mayor claridad las diferencias entre las muestras. Para ello, se llevó a cabo un estudio de la optimización de dichas variables utilizando el catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>. En la Tabla 6.1. se incluyen los diferentes experimentos realizados en esta optimización.

**Tabla 6.1.** Optimización de las condiciones de reacción con el catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>.

Experimento	Condiciones de operación			
	Glicerol/agua/cat. (g)	P <sub>H2</sub> (MPa)	T (K)	t (h)
1	40/10/0,4	2,4	473	8
2	40/10/0,4	2,4	473	24
3	40/10/0,4	2,4	493	8
4	20/5/0,6	2,4	473	8
5	10/15/0,6	2,4	473	8
6	10/15/0,6	4,0	473	8

En la Figura 6.1. se representa la selectividad a 1,2-PDO frente a la conversión de glicerol, incluyendo líneas de isorrendimiento.



**Figura 6.1.** Gráfica de isorrendimiento a 1,2-PDO con el catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>, variando las condiciones de reacción.

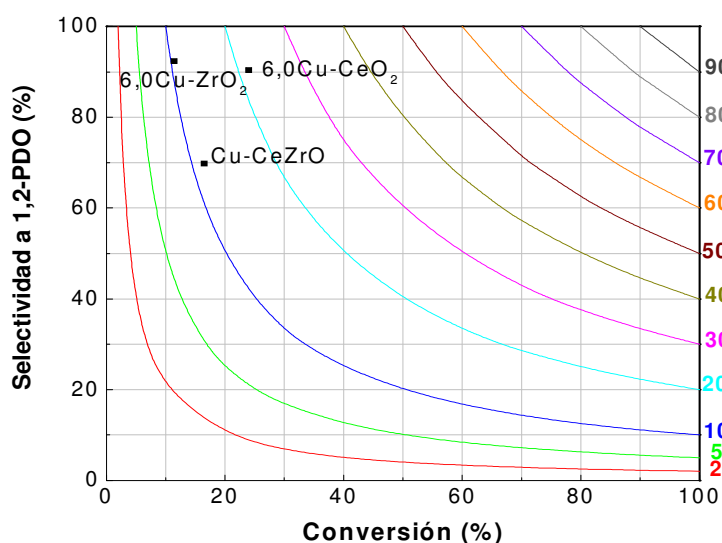
El **punto 1** simboliza los resultados obtenidos empleando las mismas condiciones de operación que las utilizadas en el capítulo 4 con la serie de catalizadores Cu-ZnO. Aunque la selectividad a 1,2-PDO mostrada fue elevada, 87,4 %, sin embargo la conversión fue inferior al 4 %. Balaraju *et al.* [63] sugieren que una estrategia para conseguir un aumento notable de la conversión es mediante el aumento del **tiempo de reacción**, siempre y cuando los productos de reacción formados sean estables y no descompongan con tiempos prolongados de reacción. En el experimento del **punto 2** se pasó de 8 horas a **24 horas** de reacción. Efectivamente se produjo un aumento de la conversión alcanzada (25,5 %), pero acompañado de un brusco descenso de la selectividad (30,7 %), posiblemente debido a que los productos formados no son suficientemente estables y se puede producir la sobrehidrogenolisis del propanodiol. El rendimiento aumentó pero en cualquier caso fue inferior al 10 % y por tanto se ha considerado seguir trabajando con un tiempo de reacción de 8 horas. Por otro lado, está descrito en la literatura que el aumento de la **temperatura de reacción** favorece la conversión [48, 63-65] debido a que las bajas temperaturas promueven una fuerte adsorción del intermedio de reacción sobre la superficie del catalizador, aumentando la probabilidad de su descomposición. Por el contrario, altas temperaturas favorecen la

desorción, aunque también la rotura de los enlaces C-C y C-O, lo que se traduce en una mayor formación de productos de degradación y pérdida de selectividad. En el experimento registrado en el **punto 3** se fijó una **temperatura de 493 K**. La conversión fue la más elevada de las alcanzadas en cualquier experimento (36,7 %), pero también la selectividad a 1,2-PDO fue la más baja (16,8 %), es decir, con el aumento de la temperatura se vieron favorecidas las reacciones secundarias, en detrimento de la reacción de hidrogenolisis de glicerol (formándose productos no identificados mediante la técnica de análisis empleada). Se decidió mantener una temperatura de 473 K. La siguiente estrategia seguida para mejorar la conversión fue aumentar la **carga de catalizador**. Suppes *et al.* [64] sugieren que el incremento de la carga de catalizador supone mayor superficie específica disponible para que tenga lugar la reacción de hidrogenolisis. Así, con el aumento de la cantidad de catalizador se produce un aumento proporcional de la conversión. No obstante, una excesiva cantidad de catalizador disponible también puede tener un efecto perjudicial al favorecer una excesiva hidrogenolisis de los propanodiolos formados a alcoholes de bajo peso molecular, como metanol o etanol, y gases. Por tanto, para conseguir una buena conversión con elevada selectividad se requiere una cantidad óptima de catalizador. En el **punto 4** se presentan los resultados de la reacción de hidrogenolisis al aumentar la **carga de catalizador al 3 % en peso**, respecto a la cantidad total de glicerol. La conversión alcanzada fue superior a la mostrada en el experimento 1 (19,6 % vs. 3,9 %), con una selectividad moderada (64,2 % vs. 87,4 %). Efectivamente, se produce un efecto positivo en la conversión, no así en la selectividad, que disminuye ligeramente, no obstante, el rendimiento alcanzado es superior al 10 %. Otra variable que ejerce una gran influencia tanto en la conversión como en la selectividad es la **concentración de glicerol en la disolución acuosa**. Balaraju *et al.* [63] con catalizadores basados en Cu-ZnO señalan una disminución de la conversión al aumentar la concentración de glicerol, debido a la menor cantidad de centros activos disponibles en la superficie del catalizador, pudiendo disminuir la selectividad como consecuencia de la degradación de los productos de reacción por reacciones de polimerización [64]. En este caso, para

el **punto 5** se decidió mantener la misma cantidad en peso de catalizador que en el punto 4, pero disminuyendo la **concentración de glicerol en la disolución acuosa a un 40 % en peso de glicerol**, esto se traduce en un aumento de la cantidad de catalizador respecto al glicerol (6 % en peso). Bajo estas condiciones se registró un ligero aumento de la conversión (21,7 %) y de la selectividad (74,1 %). Por último, en la bibliografía se describe que la selectividad a 1,2-PDO se puede favorecer mediante un aumento de la **presión de hidrógeno**. No está claro en la bibliografía las causas de este efecto positivo, aunque se sugiere que se debería a que en cierto modo impide que se den reacciones de degradación [64] y porque aumenta la solubilidad del hidrógeno en el medio de reacción, desplazando el equilibrio hacia la formación de productos. De esta forma, en el experimento recogido en el **punto 6**, se mantienen las condiciones de reacción comentadas en la entrada 5, aumentando la **presión de hidrógeno hasta 4,0 MPa**. La conversión de nuevo aumenta ligeramente, hasta un 24 % y la selectividad experimenta una excelente mejora, alcanzando el 90,4 %, de forma que el rendimiento a 1,2-PDO es el más elevado de todos los registrados, 21,7 %. En resumen, las **condiciones de operación óptimas** para llevar a cabo las medidas de actividad catalítica son las fijadas en el experimento 6 de la Tabla 6.1.: una disolución acuosa al 40 % en peso de glicerol, 600 mg de catalizador (6 % en peso respecto al glicerol), 473 K, 4,0 MPa de  $H_2$ , 8 h de reacción, que son las condiciones de operación utilizadas en el capítulo 5 para estudiar la serie Cu-ZrO<sub>2</sub>.

A continuación, en la **Figura 6.2.** se presenta la selectividad a 1,2-PDO frente a la conversión de glicerol, incluyendo líneas de isorrendimiento, mostrada por los catalizadores 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, Cu-CeZrO y 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> bajo esas condiciones de operación. Respecto a la conversión de glicerol, el catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> mostró un 11,4 % de conversión, cuando se probó el catalizador ternario Cu-CeZrO se produjo un incremento hasta el 16,5 %, siendo el catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> el que presentó la mayor conversión, con un 24 %. En cuanto a la selectividad a 1,2-PDO, los catalizadores binarios mostraron valores muy similares, 92,4 % y 90,4 %, para 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> y 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>, respectivamente, siendo para Cu-CeZrO ligeramente inferior, 69,8 %. En

consecuencia, el rendimiento a 1,2-PDO resultó ser de 11,5 % para este catalizador ternario, ligeramente superior al obtenido con el catalizador binario 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> (10,5 %), destacando el catalizador binario 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> con un rendimiento que prácticamente duplica esos valores (21,7 %). Es interesante señalar que la selectividad mostrada por los tres catalizadores a EG fue muy similar, en torno al 10 % y en ningún caso se observó acetol entre los productos de reacción.



**Figura 6.2.** Gráfica de isorrendimiento a 1,2-PDO de la reacción de hidrogenolisis de glicerol con 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, Cu-CeZrO y 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>. Condiciones de reacción: 40 % en peso de solución acuosa de glicerol, 600 mg de catalizador, 473 K, 4,0 MPa de H<sub>2</sub>, 8 h.

Con estos resultados queda claro que el catalizador binario 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> es el que peor comportamiento presenta. Cuando se incorpora Ce a dicho catalizador se tiene un catalizador ternario Cu-CeZrO que presenta un ligero aumento del rendimiento a 1,2 PDO, siendo ya el catalizador binario donde todo el Zr es sustituido por Ce, **6,0Cu-CeO<sub>2</sub>** el que presenta un **excelente comportamiento catalítico**, superior al resto de catalizadores evaluados. En la siguiente sección se detalla la caracterización de estos materiales para tratar de explicar el papel del cerio en el comportamiento catalítico mostrado.

## 6.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

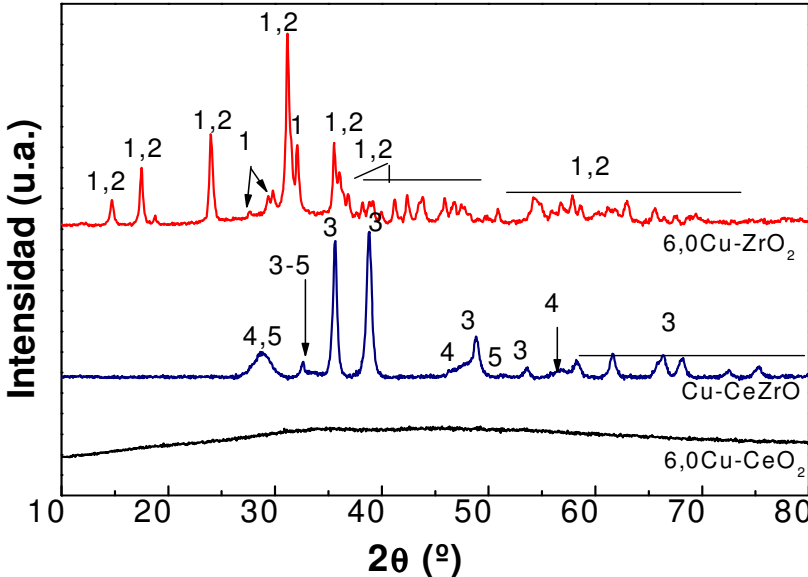
Para tratar de explicar las diferencias de actividad catalítica observadas se ha llevado a cabo la caracterización de los catalizadores Cu-CeZrO y 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> y se ha comparado conjuntamente con la caracterización del catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, ver Capítulo 5.

### 6.4.1. Caracterización de los precursores catalíticos y del proceso de activación

Se va a presentar la caracterización de los precursores catalíticos, del proceso de calcinación, de las muestras calcinadas y del proceso de reducción.

La **estructura cristalina de los precursores** fue estudiada mediante difracción de rayos X (Figura 6.3.). En la muestra 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> se presentan las fases de malaquita Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub> (1, ICDD 010-0399) y probablemente carbonato de cobre (2, ICDD 046-0858), aunque las señales de reflexión de esta última fase coinciden con las reflexiones de la primera, por lo que no se puede asegurar su presencia. Se trata pues de hidroxicarbonatos de cobre y en principio no existen evidencias de una interacción entre el Cu y el ZrO<sub>2</sub> puesto que no se detecta una fase mixta de Cu y Zr. En el precursor del catalizador ternario Cu-CeZrO se observa CuO (3, ICDD 041-0254), CeO<sub>2</sub> (4, ICDD 075-0076) y se distinguen reflexiones procedentes de un óxido mixto de Ce y Zr, Zr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (5, ICDD 038-1436). Esto indica que el uso de NaOH como agente precipitante y una temperatura de síntesis moderada ha dado lugar a la formación directa de los óxidos correspondientes, como es de esperar puesto que es conocido que los cationes metálicos Cu<sup>2+</sup> y Ce<sup>3+</sup> precipitan en forma de sus hidróxidos, Cu(OH)<sub>2</sub> y Ce(OH)<sub>3</sub>, al alcalinizar sus disoluciones. Estas especies no son termodinámicamente estables y por simple calentamiento dan lugar a los óxidos correspondientes [66]. Además, el Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se oxida a CeO<sub>2</sub> en contacto con el aire.

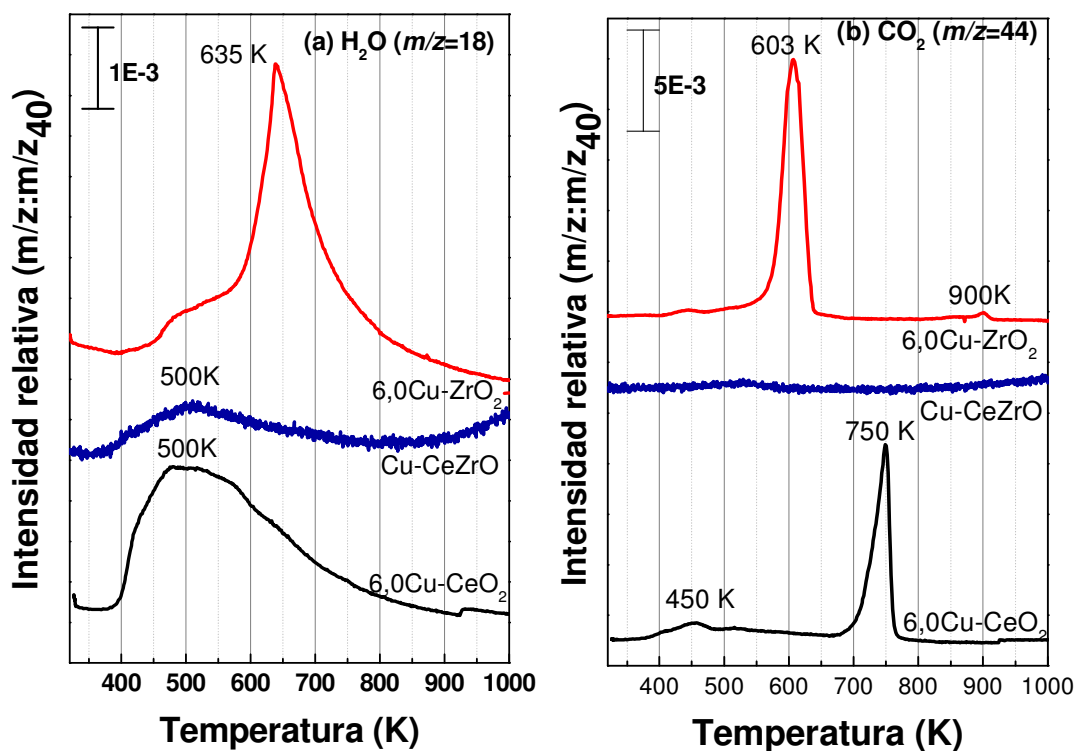
En el precursor 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> no se observa ninguna reflexión, indicando que la muestra no es cristalina.



**Figura 6.3.** Difractograma de rayos X de los precursores frescos: (1) malaquita:  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ; (2) carbonato de cobre:  $\text{CuCO}_3$ ; (3)  $\text{CuO}$ ; (4)  $\text{CeO}_2$ ; (5)  $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ .

A continuación se realizaron los análisis de EGA-MS para seguir los procesos que tienen lugar durante el **proceso de calcinación**, como es la descomposición de los carbonatos e hidroxycarbonatos hasta formar los óxidos, y determinar la temperatura de calcinación necesaria para la descomposición completa de las sales precursoras para obtener las muestras en su forma de óxidos. Aunque según la Figura 6.3., en el precursor del catalizador Cu-CeZrO se tienen los óxidos correspondientes, se llevó a cabo el experimento de EGA-MS de esta muestra para detectar la presencia de hidróxidos o nitratos amorfos. Se registraron los fragmentos asociados a la descomposición de nitratos por si quedaran restos procedentes de dichas sales,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}$ , ( $m/z = 46, 30$ ), hidróxidos y  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbida ( $m/z = 18, 17$ ) y carbonatos,  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44, 28$ ). En la Figura 6.4. se representa la intensidad relativa de los fragmentos  $m/z = 18$  y  $44$ , representativos del  $\text{H}_2\text{O}$  (a) y  $\text{CO}_2$  (b) respectivamente, relativos a  $m/z = 40$  (representativo del gas inerte diluyente Ar), ya que el resto de masas registradas no cambian durante el proceso de calcinación.





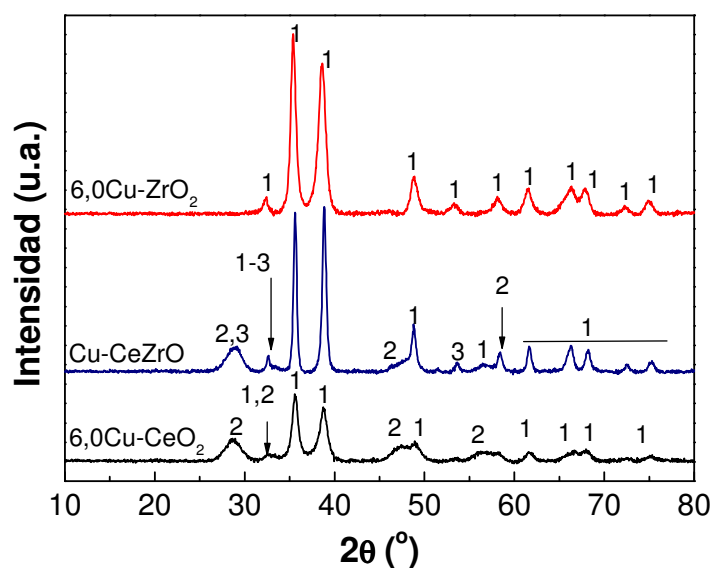
**Figura 6.4.** Perfiles EGA-MS del (a)  $\text{H}_2\text{O}$  ( $m/z = 18$ ) y (b)  $\text{CO}_2$  ( $m/z = 44$ ) de los diferentes precursores catalíticos.

A continuación se explican las reacciones que pueden asignarse a cada máximo de las curvas recogidas en la Figura 6.4. Para la muestra 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> se observa un pequeño pico alrededor de 500 K y un pico mucho más intenso y ancho a 635 K, de desprendimiento de  $\text{H}_2\text{O}$  (Figura 6.4.(a)). Este último pico va asociado a desprendimiento de  $\text{CO}_2$  a 600 K, es decir, procesos de deshidroxilación y descarbonatación. En la Figura 6.4.(b)) se observa un pico muy pequeño a 900 K de desprendimiento de  $\text{CO}_2$ , que debe corresponder a la descarbonatación de alguna fase asociada a Zr, como ya se comentó en el anterior capítulo. En cuanto a la muestra Cu-CeZrO, únicamente se observó el desprendimiento de agua con un máximo a una temperatura de 500 K, indicando un proceso de deshidroxilación o simplemente deshidratación de la superficie del precursor catalítico. En cuanto a la muestra 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>, en la Figura 6.4.(a) se observa un pico muy ancho de desprendimiento de  $\text{H}_2\text{O}$ , desde 400 K a 700 K, en todo este intervalo de temperatura también se registran

procesos de descarbonatación, ya que a 450 K se observa un pequeño pico de desprendimiento de CO<sub>2</sub> y otro más intenso a 750 K (Figura 6.4.(b)). En general, se puede apreciar que en esta muestra el proceso de deshidroxilación empieza a registrarse a muy baja temperatura, abarcando un amplio intervalo de temperaturas, mientras que la descarbonatación ocurre una temperatura más elevada.

De acuerdo con esta información y como ya se comentó en el capítulo anterior, la temperatura necesaria para la descomposición completa de los carbonatos e hidroxicarbonatos presentes en la muestra **6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>** sería de 900 K, sin embargo, esta temperatura tan elevada podría producir la sinterización de las partículas de Cu y pérdida de área superficial. Se decidió emplear una temperatura de calcinación de **673 K**, que se considera suficiente para eliminar la mayor parte de hidroxicarbonatos. Para la calcinación de **Cu-CeZrO** también se seleccionó una temperatura de **673 K**, suficiente para la deshidratación de la muestra. Para **6,0Cu-CeO<sub>2</sub>** se determinó una temperatura de calcinación de **773 K** con objeto de eliminar los hidroxicarbonatos amorfos de cerio presentes en el precursor.

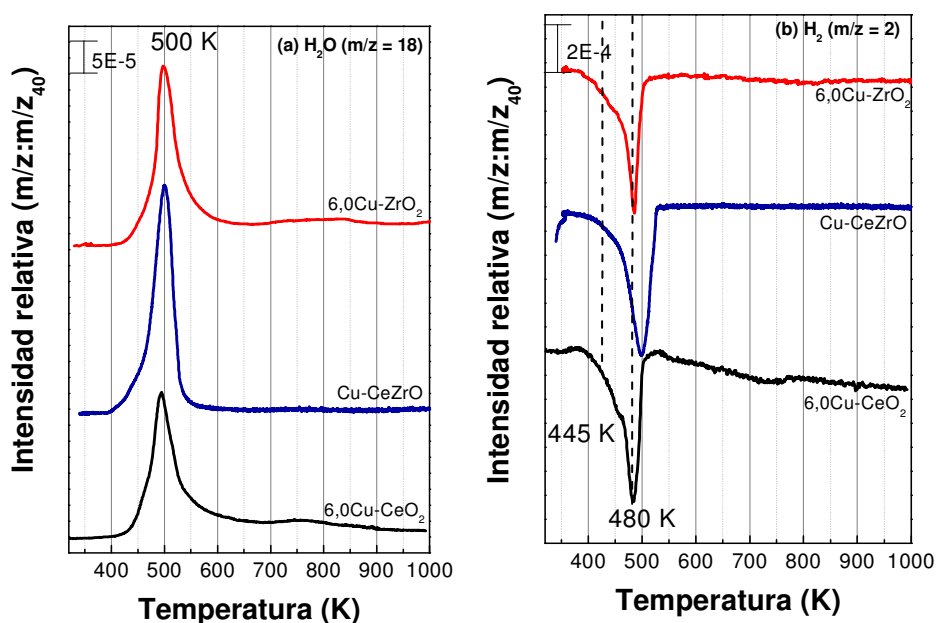
A continuación se presentan los difractogramas de rayos X (**XRD**) de las muestras calcinadas (**Figura 6.5.**). En 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> calcinada se identifican las reflexiones principales de CuO a  $2\theta = 35,7^\circ$ ,  $38,9^\circ$  y  $48,8^\circ$  (1, ICDD 41-0254) y no se observa ZrO<sub>2</sub>. La muestra Cu-CeZrO calcinada presenta un difractograma prácticamente idéntico al del correspondiente precursor catalítico (Figura 6.3.), es decir, se identificaron CuO (1), CeO<sub>2</sub> (2) y Zr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (3), con el mismo grado de cristalinidad. En la muestra 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> se observan las reflexiones de CuO (1) de muy baja intensidad junto a las de una fase de CeO<sub>2</sub> (2, ICDD 075-0076). En general, el grado de cristalinidad de esta muestra es menor que el de la anterior. En ningún caso se han identificado las reflexiones asignables a óxidos mixtos de Cu y Zr, Cu y Ce o Cu, Ce y Zr cristalinos. Además, en la muestra 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> tampoco se observaron las señales de difracción correspondientes a carbonatos a pesar de haber empleado una temperatura de calcinación inferior a la indicada por los experimentos de EGA-MS, lo que sugiere que se trata de especies amorfas.



**Figura 6.5.** Difractogramas de rayos X de las muestras calcinadas: (1) CuO; (2) CeO<sub>2</sub>; (3) Zr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>.

Finalmente, para estudiar el **proceso de reducción** y determinar la reducibilidad de las muestras y la temperatura necesaria para la activación de los catalizadores mediante la reducción de las especies presentes en las muestras calcinadas, se empleó la técnica de TPR-H<sub>2</sub> acoplada a un espectrómetro de masas. Se registraron los fragmentos asociados al consumo de H<sub>2</sub> ( $m/z = 2$ ), al desprendimiento de H<sub>2</sub>O ( $m/z = 18, 17$ ) y al desprendimiento de CO<sub>2</sub> ( $m/z = 44, 28$ ). Estos últimos fueron monitorizados porque la temperatura de calcinación empleada para 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> es inferior a la necesaria para la descomposición completa de todos los carbonatos presentes. En la Figura 6.6. se representa la intensidad relativa de los fragmentos  $m/z = 18$  y  $m/z = 2$  con respecto al  $m/z = 40$  (Ar). En las tres muestras se tiene un perfil muy similar, con un pico de desprendimiento de H<sub>2</sub>O muy ancho entre 450 – 550 K, con el máximo centrado en torno a 500 K. El hecho de obtener en todas las muestras perfiles muy similares indica que se está dando únicamente la reducción de las especies de cobre. En la muestra 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> a 750 K se observa un pequeño consumo de hidrógeno que podría estar asociado a la reducción de una pequeña cantidad de CeO<sub>2</sub> a Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Respecto a la anchura de los picos registrados, como se indicó en el capítulo

anterior, en la literatura se sugiere que un pico tan ancho puede tener varias componentes [67] y podría sugerir la presencia de distintas especies de CuO con diferente reducibilidad [68]. La componente principal a mayor temperatura (500 K) se debería a la reducción de CuO bulk cristalino, mientras que la pequeña componente a menor temperatura (455 K) correspondería a la reducción de óxido de cobre amorfo o muy disperso [69, 70].



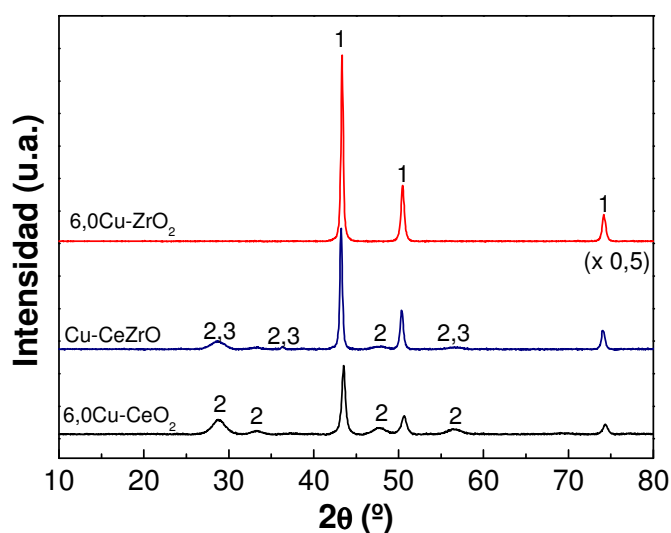
**Figura 6.6.** Perfiles TPR-H<sub>2</sub> del (a) desprendimiento de H<sub>2</sub>O ( $m/z = 18$ ) y (b) consumo de H<sub>2</sub> de las diferentes muestras calcinadas.

En base a todo este estudio, se seleccionó **una temperatura de reducción de 573 K** para activar todos los catalizadores, la misma que la empleada para el resto de muestras estudiadas en otros capítulos de esta memoria.

#### 6.4.2. Caracterización de los catalizadores activados. Relación con la actividad catalítica.

En la Figura 6.7. se presentan los difractogramas de XRD de los catalizadores activados a 573 K durante 1 hora y posteriormente pasivados. En 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> únicamente se observan las reflexiones procedentes de cobre metálico (1, ICDD 085-

1326) en las posiciones de  $2\theta = 43,3^\circ$  y  $50,4^\circ$ . En el catalizador Cu-CeZrO se observan las reflexiones correspondientes a Cu (1) y a CeO<sub>2</sub> (2) además de Zr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> (3). La estructura cristalina del catalizador binario 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> es muy similar a la del ternario Cu-CeZrO, identificándose únicamente las fases Cu (1) y CeO<sub>2</sub> (2) presentes igualmente en la muestra ternaria. Hay que señalar que la intensidad de las reflexiones procedentes del cobre metálico en el catalizador Cu-CeZrO son más intensas que para 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>, aunque no tanto como las correspondientes a la muestra 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>. Indicar que ni en Cu-CeZrO ni 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> se han observado especies que indiquen la posible reducción de CeO<sub>2</sub>, como era de esperar porque como se observó en el correspondiente perfil de TPR-H<sub>2</sub> (Figura 6.6.), la posible reducción de las especies de cerio en el catalizador binario 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> se da a temperaturas superiores a 750 K.



**Figura 6.7.** Difractogramas de rayos X de los catalizadores activados: (1) Cu; (2) CeO<sub>2</sub>; (3) Zr<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>.

A partir de los difractogramas de rayos X anteriormente mostrados, se calculó el **tamaño de las partículas cristalinas de cobre** en los catalizadores activados, así como el tamaño de los cristales de CuO en las muestras calcinadas, aplicando la ecuación de Scherrer en la posición de la reflexión principal,  $2\theta = 43,3^\circ$  para las partículas de Cu y  $2\theta = 35,6^\circ$  para las de CuO.

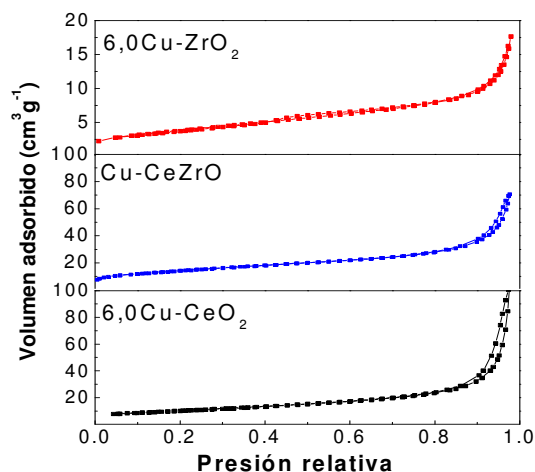
**Tabla 6.2.** Tamaño de las partículas cristalinas de cobre en el catalizador activado calculado según la ecuación de Scherrer aplicada en la posición de la reflexión  $2\theta = 43,5^\circ$  y de las partículas de CuO en la muestra calcinada en la posición  $2\theta = 35,6^\circ$ .

Muestras	Tamaño partículas cristalinas (nm)	
	CuO en calcinadas	Cu en activadas
6,0Cu-ZrO <sub>2</sub>	12,9	29,8
Cu-CeZrO	21,1	27,6
6,0Cu-CeO <sub>2</sub>	12,0	17,0

Los datos de la Tabla 6.2. revelan que los tamaños de las partículas de Cu en el catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> activado son prácticamente el doble del que presentan los cristales de CuO en la muestra calcinada (29,8 nm vs. 12,9 nm, respectivamente). Por el contrario, en Cu-CeZrO y 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> el tamaño de las partículas metálicas es sólo ligeramente superior al de las de CuO (27,6 nm vs. 21,1 nm para Cu-CeZrO y 17 nm vs. 12 nm para 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>). Estas observaciones ponen de manifiesto la capacidad de evitar o disminuir la sinterización de las partículas metálicas de cobre que presenta el óxido de cerio [10]. Este efecto es mucho más acusado en el catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> ya que el tamaño de las partículas de Cu en esta muestra es notablemente inferior al encontrado en el resto de catalizadores activados. También es de destacar que el tamaño de los cristales de CuO en la muestra Cu-CeZrO es significativamente mayor que en las otras, lo que puede deberse a que cómo se comentó, en dicha muestra las partículas de óxido se han formado directamente en la preparación del precursor y no tras ser sometido a un proceso de calcinación controlado.

Las **propiedades texturales de los catalizadores activados** fueron evaluadas mediante las isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno a 77 K. A la vista de las isothermas presentadas en la Figura 6.8., se ha intentado establecer de qué tipo se trata de acuerdo con la clasificación de la IUPAC [71]. Como se puede apreciar en la Figura 6.8., los tres catalizadores presentan similares isothermas, que se pueden clasificar como tipo IV, característica de sólidos mesoporosos. En la muestra 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> el volumen

total adsorbido es muy bajo, lo que indica que la cantidad de poros es pequeña. Los tres catalizadores presentan un pequeño ciclo de ciclo de histéresis de tipo H3. Este tipo de bucles no exhibe adsorción limitada a presión relativa alta y es común en materiales formados por agregados de partículas laminares que dan lugar a poros laminares que pueden llegar a encontrarse dentro del intervalo de los macroporos [71].



**Figura 6.8.** Isotermas de adsorción – desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de los catalizadores activados.

Con respecto al **área superficial** (valores incluidos en la Tabla 6.3.), ha sido calculada utilizando el método de B.E.T. Para 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> es de 14,0 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> y para Cu-CeZrO es muy superior a la correspondiente a los catalizadores binarios, con un valor de 51,5 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, que puede ser debido a la formación del óxido mixto de Ce y Zr. Para 6,0-CuCeO es de 36,9 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>.

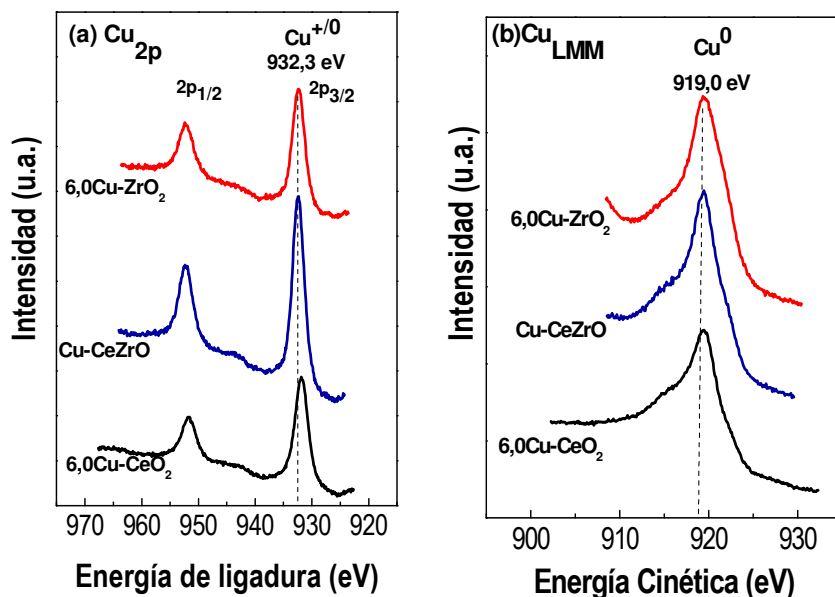
**Tabla 6.3.** Propiedades fisicoquímicas de los catalizadores 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, Cu-CeZrO y 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> activados.

Catalizador	Área superficial (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Superficie Cu (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
6,0Cu-ZrO <sub>2</sub>	14,0	1,2 (8,6)
Cu-CeZrO	51,5	3,2 (6,2)
6,0Cu-CeO <sub>2</sub>	36,9	10,3 (27,9)

Los valores entre paréntesis indican el porcentaje de superficie de cobre metálico expuesto Cu respecto al área total del catalizador (área BET).

En cuanto a la caracterización superficial, se han llevado a cabo medidas de **quimisorción de N<sub>2</sub>O** para obtener la cantidad de cobre metálico expuesto, es decir, la superficie metálica de cobre. Para el catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> la superficie metálica de cobre fue de 1,2 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, que representa menos de un 9 % de la superficie total del catalizador. Para el catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> se tiene el mayor valor observado, con 10,3 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, representando cerca de un 28 % del área total de dicho catalizador, mientras que para Cu-CeZrO se obtiene un valor intermedio a los obtenidos para los catalizadores binarios, 3,2 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> (corresponde a un 6 % de la superficie total del catalizador).

Se registraron los **espectros de XPS y Auger de los catalizadores activados** (pasivados y posteriormente reducidos *in situ* en la cámara del XPS con un pulso de H<sub>2</sub>) con el fin de determinar los posibles estados de oxidación del cobre y del cerio y evaluar la relación superficial Cu/M (donde M es el metal que acompaña al Cu, Ce o Zr). El espectro fotoelectrónico del nivel del Cu 2p de los catalizadores activados se recoge en la **Figura 6.9.(a)**. Para los tres catalizadores se observa un único pico a 932,3 eV, que indica la presencia de especies reducidas Cu<sup>0/+</sup>, como lo confirma la ausencia de picos satélite característicos de Cu<sup>2+</sup> [72].



**Figura 6.9.** (a) Espectros XPS del nivel del Cu 2p y (b) Auger de los catalizadores activados.



A continuación, dado que las energías de ligadura para el  $\text{Cu}^0$  y  $\text{Cu}^+$  no se pueden distinguir en el nivel del  $\text{Cu}2p$ , se registraron los espectros Auger del Cu LMM (**Figura 6.9.(b)**) [72]. Según la Figura 6.9.(a)., en los tres catalizadores se observa un ensanchamiento en el pico Auger del cobre debido al solapamiento de éste y el pico XPS del Zr  $3p_{1/2}$  [73] y del Ce  $3d_{5/2}$ . Se trata pues de un pico muy ancho con un máximo a 919,0 eV, que sugiere la presencia mayoritaria de  $\text{Cu}^0$  en las tres muestras [74, 75]. Para resumir, se puede concluir que la ausencia de línea satélite del cobre junto con los valores de la energía de ligadura del nivel Cu  $2p$  y y la energía cinética los espectros Auger del Cu LMM indican que en todas las muestras el cobre se encuentra en estado reducido,  $\text{Cu}^0$ .

En la **Tabla 6.4.** se recogen los valores de la energía de ligadura de los diferentes niveles electrónicos (Cu  $2p_{3/2}$ , O  $1s$ , Zr  $3d_{5/2}$ , Ce  $3d_{5/2}$ ) de los catalizadores activados. Para el O  $1s$  se observan dos picos centrados alrededor de 530,0 y 532,0 eV, que puede atribuirse a dos tipos de oxígeno, uno de red y otro en forma de hidroxilos o carbonatos, respectivamente [76]. En cuanto al valor de la energía de ligadura para el Zr  $3d_{5/2}$  es de 182,3 eV en 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, que corresponde a ZrO<sub>2</sub> [77]. Para la muestra Cu-CeZrO, el valor de la energía de ligadura para el Zr  $3d_{5/2}$  es de 182,3 eV, asignable a ZrO<sub>2</sub> [77] y para el Ce  $3d_{5/2}$  es de 882,1 eV correspondiente a CeO<sub>2</sub> [78]. En la muestra 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> el valor de la energía de ligadura para el Ce  $3d_{5/2}$  es de 882,3 eV, que se asigna a CeO<sub>2</sub> [78], de acuerdo a los valores publicados en bibliografía.

En la Tabla 6.4. se ha incluido una columna con los valores de la **relación atómica Cu/M** deducida de los datos de XPS para obtener una idea de la cantidad de cobre expuesto en la superficie y otra columna contiene los valores obtenidos mediante los análisis de TXRF de los precursores catalíticos, que indican la composición másica del catalizador. Para los dos catalizadores binarios se observa que se tienen valores relativamente bajos de la relación Cu/M, 1,1 y 0,4 para 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> y 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>, respectivamente. Estos valores podrían deberse a que el cobre se localiza mayoritariamente en el interior de los catalizadores, estando la superficie enriquecida en óxido de zirconio o cerio, en cada caso. En el catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> también

pueden ser debidos a que tras el tratamiento térmico se produce un aumento del tamaño de las partículas cristalinas de cobre, como se ha visto por XRD (Tabla 6.2.). En el caso del catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> podría deberse a que el CeO<sub>2</sub> tiene una superficie específica más elevada que el Cu. En cuanto al catalizador ternario Cu-CeZrO, el valor proporcionado por el XPS es prácticamente la mitad del teórico, lo que indica que, aunque la superficie está enriquecida en cerio y zirconio, siendo el interior rico en cobre, la composición de este catalizador es más homogénea y se tiene mayor dispersión del cobre en la superficie que en los anteriores.

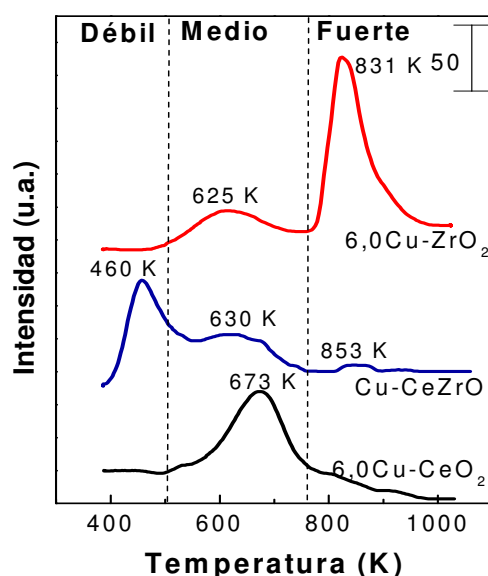
**Tabla 6.4.** Energías de ligadura (eV) y relación atómica Cu/M de los catalizadores 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, Cu-CeZrO y 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> activados.

Catalizador	Cu 2p <sub>3/2</sub>	O 1s	M 3d <sub>5/2</sub>	Cu/M at.	
				XPS	TXRF
6,0Cu-ZrO <sub>2</sub>	932,3	530,0 (64) 531,7 (36)	182,3	1,1	5,0
Cu-CeZrO	932,3	530,0 (73) 531,5 (27)	182,3 (Zr) 882,1 (Ce)	1,0	2,3*
6,0Cu-CeO <sub>2</sub>	932,4	529,4 (20) 531,2 (80)	882,3	0,4	6,5

Referencia C 1s = 284,6 eV; fuente Rayos X, Mg hv = 1253,6 eV; Factor de sensibilidad Cu 2p<sub>3/2</sub> = 4,2; Zr 3d<sub>5/2</sub> = 1,5; Ce 3d = 10. Entre paréntesis se indica la cantidad en % de cada especie. \* Para el catalizador ternario la relación Cu/M se refiere a Cu/(Ce + Zr)).

Por otro lado, hay que tener presente que el ZrO<sub>2</sub> presenta carácter ácido, que puede verse afectado cuando se sustituye por Ce. Por tanto, parece razonable **evaluar la acidez** presente en los catalizadores activados (naturaleza, cantidad de centros y fortaleza). Para ello se registraron los experimentos de **Desorción de NH<sub>3</sub> a Temperatura Programada**, TPD-NH<sub>3</sub>. En la Figura 6.10. se observa que los perfiles obtenidos para cada catalizador son muy distintos. Para 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> aparece un pico intenso a 831 K correspondiente a centros ácidos de fortaleza moderada. Además, presenta otro pico de menor intensidad a 625 K, que indica la presencia de centros ácidos débiles. La desorción de amoníaco a baja temperatura (< 650 K) suele asignarse

a centros ácidos Brönsted, mientras que la desorción a temperaturas más elevadas ( $> 650$  K) revelan la presencia de centros ácidos de Lewis [79, 80]. Por tanto, cabría pensar que en este caso se tiene una mezcla de ambos tipos de centros ácidos. Para  $6,0\text{Cu-CeO}_2$  sólo se observa un único pico a  $673$  K sugiriendo la presencia de centros ácidos débiles de tipo Brönsted. Respecto al perfil de  $\text{Cu-CeZrO}$ , parece estar formado por la contribución de cada uno de los perfiles correspondientes a los catalizadores binarios, puesto que se observa un pico a temperatura moderada ( $630$  K) junto a otro a otro muy poco intenso a  $853$  K, además destaca un tercer pico, el más intenso, a baja temperatura ( $460$  K).



**Figura 6.10.** Perfiles TPD-NH<sub>3</sub> de los catalizadores activados.

Se llevó a cabo la cuantificación de la **cantidad total de NH<sub>3</sub> desorbido** integrando los picos y utilizando la recta de calibrado determinada previamente. De los resultados que se recogen en la Tabla 6.5. se deduce que el catalizador con mayor cantidad total de centros ácidos es  $6,0\text{Cu-ZrO}_2$ .  $\text{Cu-CeZrO}$  y  $6,0\text{Cu-CeO}_2$  presentan unos valores sensiblemente inferiores, pero muy similares entre sí. Es de destacar que los valores calculados para estas dos muestras son bastante significativos, puesto que también es conocido el carácter ácido de los materiales que contienen óxido de cerio [41, 81]. En cuanto a la distribución del número de centros en función de su fortaleza,

6,0Cu-CeO<sub>2</sub> únicamente presenta centros ácidos débiles, mientras que Cu-CeZrO y 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> presentan una cantidad similar de centros ácidos moderados; 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> es el que presenta mayor cantidad de centros ácidos fuertes.

**Tabla 6.5.** Cantidad de NH<sub>3</sub> desorbido para los catalizadores 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, Cu-CeZrO y 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> activados.

Catalizador	NH <sub>3</sub> desorbido (μmoles·g <sup>-1</sup> )			
	Débil (< 500 K)	Moderado (500 – 780 K)	Fuerte (> 780 K)	Total
6,0Cu-ZrO <sub>2</sub>	-	40	146	186
Cu-CeZrO	81	55	5	141
6,0Cu-CeO <sub>2</sub>	158	-	-	158

Como ya se vio en anteriores capítulos, en la literatura no existe acuerdo sobre las propiedades que influyen en el comportamiento catalítico de los catalizadores en la reacción de hidrogenolisis de glicerol a 1,2-PDO. En este apartado se han presentado 3 catalizadores muy diferentes entre sí y no se tiene una serie de cada uno de ellos en la que se varía la composición, de forma que es difícil poder establecer una correlación entre la actividad catalítica y las propiedades caracterizadas. Por consiguiente, a continuación se trata de analizar los resultados obtenidos en la caracterización de los catalizadores para poder explicar por qué el catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> ha resultado ser el más activo, con una conversión de glicerol del 24 % y una selectividad a 1,2-PDO del 90,4 %.

Según los datos del cálculo del tamaño de las partículas cristalinas de cobre (Tabla 6.2.) aplicando la ecuación de Scherrer, el catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> es el que presenta el menor valor (17,0 nm frente a 29,8 nm y 27,6 nm correspondientes a 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> y Cu-CeZrO, respectivamente), por tanto, puede deducirse que una **conversión de glicerol** elevada está relacionada con un tamaño de partícula pequeño, como ha sido apuntado por otros autores en la reacción de hidrogenolisis de glicerol empleando

otros sistemas catalíticos basados en cobre [48, 63, 83, 84]. Respecto a la **selectividad a 1,2-PDO**, no parece existir ninguna relación con el tamaño de las partículas de cobre puesto que 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> y 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> mostraron valores elevados (90,4 % y 92,4 %, respectivamente), pero presentan tamaños de partículas muy distintos. Estas mismas observaciones pueden extraerse al analizar los datos sobre la **superficie metálica de cobre expuesto** (ver datos de la Tabla 6.3.), es decir, la mayor conversión de glicerol mostrada por el catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> se puede asociar con el valor más elevado de superficie metálica de cobre. Respecto a la selectividad a 1,2-PDO, 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> y 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> mostraron valores similares como se ha indicado, sin embargo, la  $S_{Cu}$  del primero es de 10,3 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> siendo de 1,2 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> para el segundo, por lo que no se puede establecer una relación entre ambos.

En cuanto a la **acidez** de los catalizadores, el catalizador con mayor cantidad y fortaleza de centros ácidos, 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, es el que menor conversión de glicerol presenta. Por el contrario, 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> únicamente presenta centros ácidos débiles, en una cantidad notablemente superior a la que presenta Cu-CeZrO, aunque el número total de centros ácidos en ambos es similar. Se puede deducir que la mayor conversión de glicerol está asociada a una cantidad elevada de centros ácidos débiles. En cuanto a la selectividad a 1,2-PDO, de nuevo no se puede extraer ninguna información concluyente.

En resumen, aunque se puede establecer cierta influencia de algunas propiedades en la actividad catalítica, está claro que intentar establecer una correlación entre ambas no es factible y puede inducir a error. Para ello sería necesario poder estudiar la tendencia de una serie de catalizadores ternarios de Cu, Ce y Zr, variando la composición.

En relación a la estabilidad de los catalizadores estudiados, como ya se vio en capítulo 5, el catalizador 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> es estable a la lixiviación en el medio de reacción. En principio, el óxido de cerio es ligeramente básico por lo que puede ser susceptible de lixivarse si el medio de reacción se acidifica, como ya se observó en el capítulo 4 con la serie de catalizadores Cu-ZnO. Consecuentemente, y con objeto de determinar la **estabilidad de los catalizadores frente a la lixiviación** de sus metales constituyentes, se analizó el contenido metálico en el líquido de reacción mediante la técnica de **ICP-MS**. Para el catalizador Cu-CeZrO se encontraron 226 ppm de Ce y unas 3 ppm de Cu en el medio de reacción, mientras que para 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> se encontró un contenido de alrededor de 1100 ppm de Ce y unas 2 ppm de Cu en el medio de reacción. Este resultado revela que se produce la lixiviación de un 1,2 % y un 35 % de la cantidad total de las especies de cerio de los catalizadores, respectivamente (0,8 % y 4,6 % de la cantidad total de metales, respectivamente), siendo en ambos casos la fase de cobre mucho más estable.

Debido al buen comportamiento mostrado por el catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> en el siguiente apartado se va a estudiar la manera de disminuir o prevenir esa lixiviación.

## 6.5. ADICIÓN DE BASES AL MEDIO DE REACCIÓN USANDO 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> COMO CATALIZADOR

Se ha visto que el catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> muestra un comportamiento catalítico muy prometedor, si bien es necesario **mejorar su estabilidad** evitando la lixiviación del cerio al medio de reacción. Para ello, la estrategia seguida es llevar a cabo la adición de una base pretendiendo controlar el pH del medio de reacción para evitar su acidificación, y consecuentemente, la lixiviación del cerio, manteniendo o incluso mejorando el comportamiento catalítico. De acuerdo con los antecedentes descritos, la **selección del estado** (líquido o sólido), **tipo** (óxidos alcalino térreos y lantánidos) y **cantidad de base** ha sido estudiada. De este modo, se seleccionó como base líquida KOH (Panreac, 90 %) ya que, aunque su efecto promotor es menor [46], puede aparecer

como impureza en el glicerol procedente de un proceso de producción de biodiésel mediante catálisis homogénea empleando KOH como catalizador [88, 89]. Por otro lado, el empleo de una base en estado sólido presenta la ventaja de su mayor facilidad de separación de los productos de reacción mediante filtración. En este sentido, se han seleccionado óxidos alcalinos, CaO y MgO (ambos de Sigma Aldrich), que presentan diferente fortaleza básica (CaO presenta mayor basicidad que MgO) y que igualmente pueden estar presentes en el glicerol como impurezas procedentes del proceso de obtención de biodiésel mediante catálisis heterogénea con CaO [90] o MgO [91, 92], respectivamente. Sin embargo, es conocido que dichos óxidos básicos pueden ser parcialmente solubles en el medio de reacción, por lo que se decidió probar óxido de lantano,  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Fluka), que además presenta cierta similitud con el óxido de cerio en cuanto a propiedades físicas, como poseer similar radio iónico (1,15 Å para  $\text{La}^{3+}$  y 1,01 Å para  $\text{Ce}^{3+}$ ) y propiedades químicas, como similar basicidad [93].

#### 6.5.1. Evaluación de la actividad catalítica y de la lixiviación

Para llevar a cabo este estudio, la base sólida utilizada en cada caso fue activada previamente sometiéndola a un tratamiento de activación adecuado y protegida del contacto con el aire para evitar su carbonatación. El tratamiento de activación consistió en calcinación bajo un flujo de 40 mL·min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>/Ar (20 % v/v), en el caso de MgO durante 2 h a 773 K, CaO 2 h a 1073 K y  $\text{La}_2\text{O}_3$  1 h a 773 K, empleando en todos los casos una velocidad de calentamiento,  $\beta = 10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ .

El catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> fue activado como se ha descrito en la sección 6.2. y se utilizó el equipo de reacción bajo las condiciones de operación ya descritas (25 gramos de disolución (40 % en peso de glicerol), 600 mg de catalizador (6 % en peso respecto a la glicerina), 8 h de reacción, 473 K y presión de hidrógeno de 4 MPa), añadiendo en este caso cierta cantidad de base, líquida o sólida.

En la Tabla 6.6. se presenta un resumen de la información referente a los experimentos realizados.

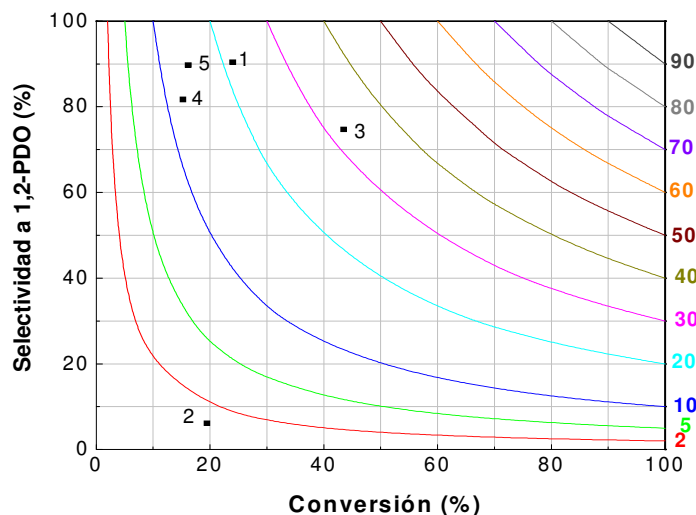
**Tabla 6.6.** Resumen de los experimentos llevados a cabo para el estudio del efecto de la adición de base al medio de reacción con el catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>.

Experimento	Catalizador	Adición de base				
		Estado	Tipo	Activación	Cantidad (mmoles)	pH <sub>inicial</sub>
1	6,0Cu-CeO <sub>2</sub>	-		-	-	5,5
2		Líquido	KOH (1 M)	-	5 mL (5,0)	11
3		Sólido	MgO	Calcinación	200 mg (5,0)	9
4		Sólido	CaO	Calcinación	200 mg (3,6)	10
5		Sólido	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Calcinación	200 mg (0,6)	8

En todos los experimentos se utilizó una disolución acuosa de glicerol que contiene 109 mmoles de glicerol y 600 mg de catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> (8 mmoles de Cu y 0,65 mmoles de Ce).

Como se puede observar en la Tabla 6.6., el pH inicial de la reacción en ausencia de bases es 5,5 ligeramente ácido, mientras que cuando se incorporan las diferentes bases éste oscila entre 8-11.

En la Figura 6.11. se representa la selectividad frente a la conversión, incluyendo líneas de isorrendimiento.



**Figura 6.11.** Gráfica de isorrendimiento a 1,2-PDO que muestra el efecto de la adición de base en la reacción de hidrogenolisis de glicerol con 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>. (1) ausencia de base; (2) 5 mL KOH 1 M; (3) 200 mg de MgO; (4) 200 mg de CaO; (5) 200 mg de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En el **punto 1**, que es la muestra de referencia en ausencia de base, se alcanzó

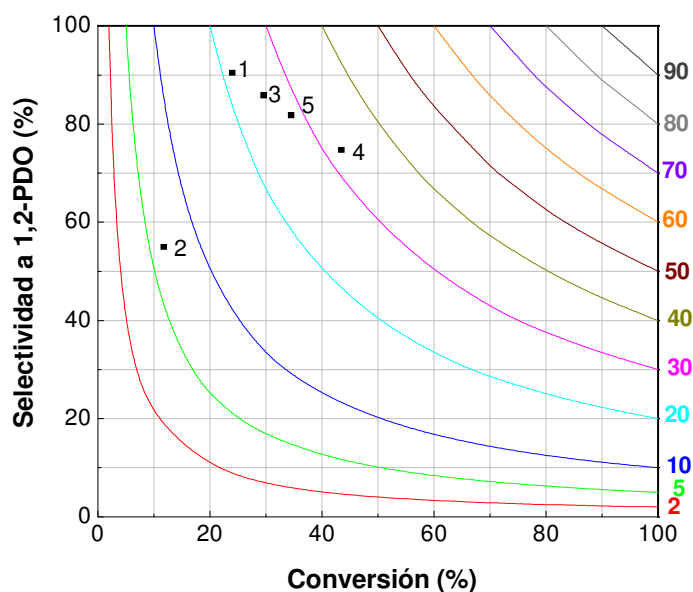


una conversión de glicerol del 24 % y una selectividad a 1,2-PDO del 90,4 %, con un rendimiento a 1,2-PDO de 21,7 %. Comparando el punto 1 con el 2, en el que se llevó a cabo la reacción en presencia de 5 mL de una disolución de KOH 1M, se observó un peor comportamiento catalítico, disminuyendo el rendimiento a 1,2-PDO hasta el 1,2 %. Cuando se llevó a cabo la reacción añadiendo 200 mg de MgO (**punto 3**) se apreció una notable mejora del rendimiento a 1,2-PDO, alcanzando el 32,5 %, aunque con un ligero descenso de la selectividad a 1,2-PDO (74,7 %). Con la adición de 200 mg de CaO (**punto 4**), el rendimiento a 1,2-PDO fue sensiblemente inferior al mostrado por el catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>, 12,5%, ya que tanto la conversión como la selectividad fueron menores (15,3 % y 81,7 %, respectivamente) que las de la muestra de referencia. Finalmente, con la adición de 200 mg de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (**punto 5**), la selectividad a 1,2-PDO fue muy similar a la mostrada por 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> en ausencia de base (89,7 %), pero la conversión fue notablemente inferior (16,2 %), en consecuencia, el rendimiento también fue menor, del 14,5 %.

Se puede concluir que la adición de base afecta notablemente al comportamiento catalítico de 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>, y que dependiendo del tipo de base añadida este efecto será positivo, negativo o irrelevante. Hay que destacar que con la adición de 200 mg de MgO (experimento 3) se ha observado una mejora significativa en el rendimiento a 1,2-PDO, mientras que en los otros casos, es decir, con la adición de CaO y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (experimentos 4 y 5, respectivamente) esta mejora es poco relevante, disminuyendo claramente para KOH (experimento 2). Los resultados indican que tanto el estado en que se añade la base (líquido o sólido) como el tipo de base sólida son aspectos muy relevantes.

Una vez identificado el MgO como la base promotora que ejerce un efecto más relevante en el rendimiento y teniendo en cuenta la bibliografía donde se destaca la influencia que puede tener la **cantidad de base añadida** [46], parece razonable proceder a la optimización de dicha cantidad. Para ello se llevó a cabo un estudio

adicionando al medio de reacción distintas cantidades de MgO, ver Figura 6.12. Al añadir 25 mg de MgO (**experimento 2**) se produjo un brusco descenso del rendimiento a 1,2-PDO, pasando del 21,7 % al 6,5 %. Por el contrario, con la adición de 100 mg de MgO (**experimento 3**) se experimentó un ligero aumento del rendimiento a 1,2-PDO hasta el 25,4 %, dado el considerable aumento de la conversión (29,6 %), aunque la selectividad se vio afectada negativamente (85,8 %). Tras la adición de 200 mg de MgO (**experimento 4**), se observó un acusado aumento del rendimiento a 1,2-PDO, llegando hasta el 32,5 %, debido al aumento de la conversión hasta el 43,5 %, sin embargo, la selectividad disminuyó hasta el 74,7 %. Con la adición de 300 mg de MgO (**experimento 5**), aunque se observó un ligero aumento del rendimiento a 1,2-PDO, el efecto fue similar al experimentado con la adición de 100 mg de MgO, es decir, la conversión aumentó ligeramente respecto a la mostrada por el catalizador en ausencia de base (34,5 %), pero la selectividad disminuyó hasta un 81,7 %.



**Figura 6.12.** Gráfica de isorrendimiento a 1,2-PDO que muestra el efecto de la cantidad de base en la reacción de hidrogenolisis de glicerol con 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>. Efecto de la cantidad de MgO: (1) ausencia de base; (2) 25 mg; (3) 100 mg; (4) 200 mg; (5) 300 mg.

Finalmente, para poder discernir si las mejoras observadas en la actividad catalítica se deben a cierta actividad intrínseca que pueda presentar el MgO se llevó a

cabo un **experimento en blanco** bajo las mismas condiciones de operación anteriores, con 200 mg de MgO en ausencia de catalizador. En este caso, la conversión de glicerol fue nula. Por tanto, se puede concluir que la adición de una cantidad concreta de MgO, 200 mg, provoca cierto efecto promotor, ya que el rendimiento a 1,2-PDO aumenta un 33 % respecto al valor mostrado sin la presencia de base.

Para determinar si con la adición de base se ha conseguido el objetivo inicial, es decir, evitar la lixiviación del cerio, se presentan los resultados obtenidos al analizar el contenido en metales del medio de reacción mediante **ICP – MS**. No se ha considerado de interés incluir los resultados del análisis de las muestras procedentes de la reacción en presencia de CaO y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla 6.7.** Resultados del análisis por ICP-MS del contenido metálico del medio tras la reacción de hidrogenolisis de glicerol con 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>.

Experimento	Base	% Cu	% Ce
1	-	0,0	35,5
2	5 mL KOH (1 M)	0,4	17,2
3	100 mg MgO	0,2	0,0
4	200 mg MgO	0,1	0,0

% M = átomo gramo M en disolución/átomo gramo M en el catalizador activado

Según la entrada 2 de la Tabla 6.7, con la adición de KOH se lixivia la mitad de la cantidad de especies de Ce lixiviadas sin la adición de base (17,2 % frente a 35,5 %, respectivamente), además se observa una ligera lixiviación de cobre (0,4 %). Por el contrario, según las entradas 3 y 4, tras la adición del MgO ya no se detecta cerio en el líquido, aunque si una pequeña cantidad de cobre (< 0,2 %). En consecuencia, **la adición de 200 mg de MgO además de mejorar el comportamiento catalítico inhibe la lixiviación del Ce en el medio de reacción.**

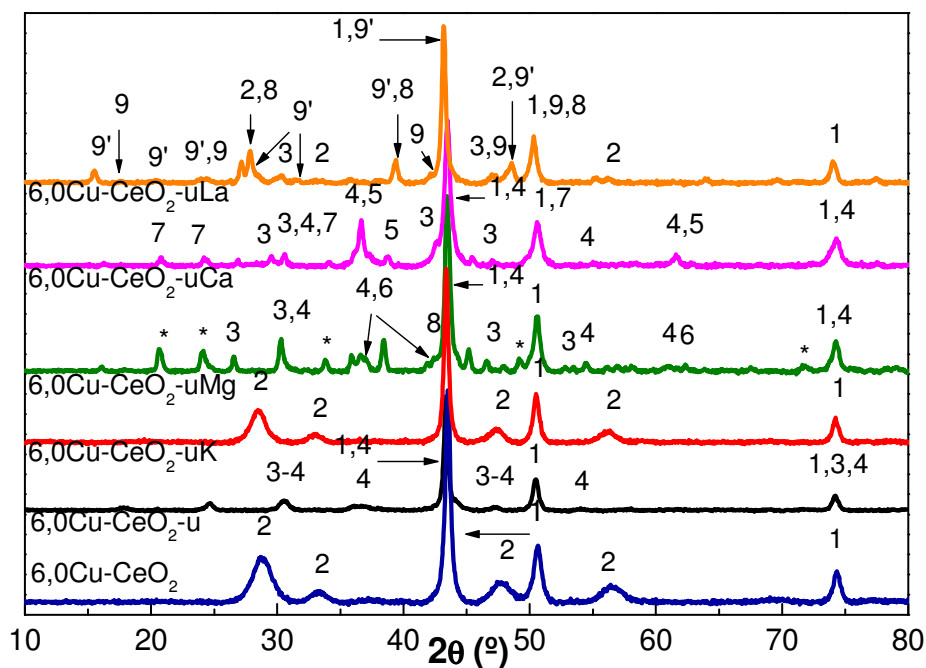
Igualmente, es interesante conocer si el efecto promotor que se presenta con la adición de MgO se debe a su influencia en el mecanismo de reacción o a un efecto

estructural (mejora en el comportamiento catalítico de 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> debido a una mejora en su estabilidad). Todo apunta a que si se consigue cierto efecto positivo como consecuencia de la basicidad del medio debe haber algún otro motivo puesto que con las adición de otras bases no se produce dicho efecto. De cualquier manera, para aclarar esta cuestión es necesario proceder con la caracterización de los catalizadores usados en cada caso.

#### 6.5.2. Caracterización del catalizador sólido 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> tras reacción en presencia de compuestos básicos en el medio de reacción y relación con la actividad catalítica mostrada.

A continuación se presentan los resultados obtenidos referentes a la caracterización de las muestras usadas tras reacción. En la nomenclatura utilizada, tras el nombre del catalizador se añade -u para indicar que se trata de la muestra usada y en el caso en el que se haya llevado a cabo la reacción en presencia de base se añade -uM donde M = K, Mg, Ca o La para referirse a la reacción en que se añadió KOH, MgO, CaO o La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en cada caso.

En la Figura 6.13. se presentan los **difractogramas de rayos X** del catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> activado fresco y tras su uso en reacción, en ausencia y en presencia de las distintas bases, con objeto de **identificar las fases cristalinas** presentes en las muestras. En el catalizador **activado fresco (6,0Cu-CeO<sub>2</sub>)** antes de reacción se identifica únicamente Cu (1) y CeO<sub>2</sub> (2), no se observan fases cristalinas de óxidos mixtos. Por el contrario, para el catalizador usado en reacción (**6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-u**) la estructura cristalina del catalizador experimenta un gran cambio ya que disminuye la intensidad de las reflexiones de la fase de Cu (1), se observa la presencia de óxido cuproso Cu<sub>2</sub>O (4) y las reflexiones características de CeO<sub>2</sub> (2) han desaparecido, identificándose en este caso la fase Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3).



**Figura 6.13.** Difractogramas de rayos X del catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> antes y después de reacción, en ausencia y en presencia de distintas bases. (1) Cu; (2) CeO<sub>2</sub>; (3) Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (4) Cu<sub>2</sub>O; (5) CuO; (6) MgO (periclase); (\*) CeMg<sub>3</sub> o Cu<sub>4</sub>MgO<sub>5</sub>; (7) CaCO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O; (8) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (9) LaCO<sub>3</sub>OH (hexagonal); (9') LaCO<sub>3</sub>OH (ortorrómbico).

Respecto a la estructura cristalina del catalizador usado en la reacción en presencia de base se encuentran grandes diferencias según la base utilizada. En primer lugar, con la **adición de solución líquida de KOH (6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uK)** se observa un difractograma similar al que presentaba el catalizador fresco activado, antes de reacción, es decir, se identifican Cu (1) y CeO<sub>2</sub> (2). Con la **adición de MgO sólido (6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uMg)**, aunque se sigue apreciando Cu (1), de nuevo se ha producido la oxidación parcial de Cu a Cu<sub>2</sub>O (4) al mismo tiempo que se produce la reducción de CeO<sub>2</sub> a Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se observa MgO (periclase, 6, ICDD 2-1207). Existen aún algunos picos de difracción que no han podido ser asignados y que están marcados como (\*), sin embargo éstos se pueden explicar parcialmente por la presencia de óxidos mixtos de Cu y Mg (por ejemplo fase Cu<sub>4</sub>MgO<sub>5</sub>, ICDD 47-0700), carbonatos de cobre aunque en

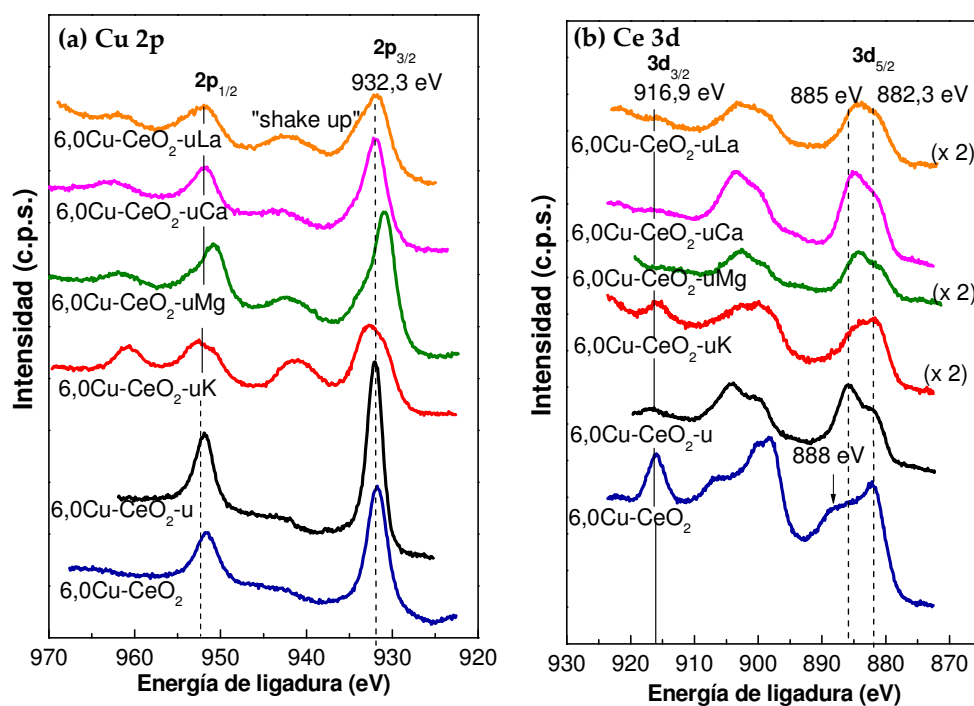
menor medida y de manera más sorprendente por la formación de la fase de CeMg<sub>3</sub> (ICDD 26-0426) donde ambos metales se encuentra en estado metálico. Ninguna de estas asignaciones resulta completamente satisfactoria pero lo que está claro es que el difractograma obtenido no es una combinación de los correspondientes a 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-u y MgO (no mostrado), lo que indica que bajo las condiciones de reacción ha debido producirse alguna interacción entre las especies de cobre y/o cerio y el óxido de magnesio. Respecto a la estructura cristalina del catalizador usado cuando se **adiciona CaO sólido (6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uCa)** al medio de reacción, se identifica Cu (1) junto a Cu<sub>2</sub>O (4) y CuO (5, ICDD 03-0884) y de nuevo se observa Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3). En cuanto a las especies de calcio, parece que se ha producido su carbonatación puesto que se identifican las reflexiones de CaCO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (7, ICDD 17-0528), a pesar de haber intentado evitar el contacto del CaO con la atmósfera. No obstante, no se puede descartar su formación en reacción debido a la presencia de CO<sub>2</sub> procedente del reformado en fase acuosa de la glicerina [94-97], que luego puede generar ácido carbónico y finalmente formar el carbonato. Por último tras la **adición de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sólido (6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uLa)** se observa Cu (1), pero ninguna otra especie correspondiente a óxido de cobre y se identifican las reflexiones de CeO<sub>2</sub> (2) junto a las de Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3). Se presentan las reflexiones de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8, ICDD 40-1284), pero principalmente se distinguen las de hidroxicarbonatos de lantano cristalizados en el sistema hexagonal (9, ICDD 26-0815) y en el ortorrómbico (9', ICDD 49-0981).

A partir de los difractogramas de XRD se puede calcular el **tamaño de los cristales de cobre** del catalizador usado para compararlos con los datos del catalizador activado antes de reacción (mediante la ecuación de Scherrer aplicada en las posiciones de las reflexiones  $2\theta = 43,5^\circ$ ). Se produce un ligero incremento del tamaño de los cristales de cobre metálico, pasando de 17,0 nm en el catalizador activado (**6,0Cu-CeO<sub>2</sub>**) a 24,2 nm en el catalizador usado (**6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-u**). En el caso del catalizador usado en presencia de KOH (**6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uK**) se tiene un valor de 22,3 nm. Para los catalizadores usados en presencia de óxidos básicos (MgO, CaO y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) los valores calculados tiene menor exactitud debido a un cierto solapamiento de las reflexiones

procedentes de estos óxidos y el ajuste del pico es peor, pero de cualquier manera los valores oscilan entre 21 nm para 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uMg y 26 nm para 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uLa. Se puede concluir que la **sinterización de las partículas metálicas de Cu no es muy significativa** ni en ausencia ni en presencia de bases.

Se registraron los **espectros XPS** para estudiar el efecto de la adición de los compuestos básicos al medio de reacción en la dispersión del cobre (relación Cu/Ce) y en los estados de oxidación del cobre y del cerio sobre la superficie del catalizador usado. Asimismo, el análisis del nivel del C1s permite evaluar cualitativamente la formación de depósitos carbonosos sobre la superficie.

Los espectros XPS del nivel electrónico Cu 2p se muestran en la Figura 6.14.(a).



**Figura 6.14.** (a) Espectros XPS del nivel del Cu2p y (b) del nivel del Ce3d del catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> antes y después de reacción, en ausencia y en presencia de distintas bases.

Se puede observar que para el **catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> activado** se tiene cobre reducido (Cu<sup>0/+</sup>), indicado por una energía de ligadura de 932,4 eV en el máximo del pico y dada la ausencia del pico satélite característico de Cu<sup>2+</sup> [98], se descarta la presencia de esta especie de cobre en la superficie. En el **catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-u** se obtiene el mismo espectro que con el catalizador activado, lo que indica que no se ha formado Cu<sup>2+</sup> después de reacción y por tanto, no se ha producido una reoxidación importante del cobre durante la reacción. Sin embargo, en el **catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uK** se observa, junto al pico a 932,0 eV correspondiente a cobre reducido (Cu<sup>0/+</sup>), un pequeño hombro a 934 eV que junto a la aparición del pico satélite ("shake up") confirma la presencia de Cu<sup>2+</sup> en la superficie del catalizador [99, 100]. Espectros similares a éste se observan para el resto de muestras usadas **6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uMg**, **6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uCa** y **6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uLa** lo que indica que en la superficie de todas ellas se tiene Cu<sup>0/+</sup> junto a una pequeña proporción de CuO. Es importante resaltar el leve desplazamiento a menor energía de ligadura (930,9 eV) del espectro correspondiente a **6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uMg**, que únicamente fue observado para esta muestra. Además, en todos los casos la intensidad del espectro es notablemente inferior a la correspondiente al catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> antes y después de reacción en ausencia de base.

Por otro lado, en el nivel del Cu2*p* no se puede distinguir entre Cu<sup>0</sup> o Cu<sup>+</sup> por lo que se han registrado los espectros Auger del cobre. No obstante, dado que la energía cinética correspondiente a Cu<sup>+</sup> es muy similar a la del Cu<sup>2+</sup> tampoco se obtiene una información muy concluyente y se ha prescindido de incluir una figura con estos espectros.

En cuanto a las especies de óxido de cerio (ver Figura 6.14.(b)), el espectro del nivel electrónico Ce 3*d* del **catalizador activado 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>** presenta únicamente Ce<sup>4+</sup> (882,3 eV) mientras que en el **catalizador usado 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-u** se sigue distinguiendo Ce<sup>4+</sup>, pero además se tiene la clara evidencia de la presencia de especies Ce<sup>3+</sup> superficiales, indicado por la disminución del pico a 916 eV y la desaparición del pico a 888 eV acompañado de la aparición de un pico a 885 eV [101-104]. Este espectro es muy similar al correspondiente a **6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uCa**, es decir, se tiene una mezcla de Ce<sup>3+</sup> y



Ce<sup>4+</sup>, siendo el Ce<sup>3+</sup> la especie predominante. Respecto a las muestras usadas correspondientes a **6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uK** y **6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uLa**, el pico a 916 eV es mucho más pequeño de lo que se deduce que la cantidad de Ce<sup>3+</sup> es significativamente superior a la de Ce<sup>4+</sup>. Finalmente, en el espectro de la muestra usada **6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uMg** prácticamente ha desaparecido el pico a 916 eV y se tiene el espectro característico de Ce<sup>3+</sup>.

En cuanto a los estados de oxidación de Cu y Ce en las muestras usadas en ausencia y presencia de bases en el medio de reacción existe un claro acuerdo en las técnicas de XRD vista anteriormente y el XPS, donde el cambio de estados de oxidación de las partículas metálicas de Cu y de óxido de cerio (IV) de partida ha quedado claramente identificado. Mediante XRD se puede concluir que en el catalizador antes y después de reacción se produce una oxidación de parte del cobre metálico a Cu<sub>2</sub>O y una reducción de CeO<sub>2</sub> a Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estas observaciones están apoyadas por la información proporcionada por los espectros de XPS, que además indican que no todo el Ce<sup>4+</sup> se ha reducido a Ce<sup>3+</sup>, por lo que el hecho de que no se observe CeO<sub>2</sub> por XRD sugiere la pérdida de cristalinidad de esta especie.

En la Tabla 6.8. se recogen los valores de la energía de ligadura de los diferentes niveles electrónicos (Cu 2p<sub>3/2</sub>, Ce 3d<sub>5/2</sub>, Mg 2p, Ca 2p<sub>3/2</sub> y La 3d<sub>5/2</sub>) de los catalizadores usados. El valor de la energía de ligadura para el Mg 2p es de 48,8 eV, valor desplazado a menor energía que el correspondiente a MgO (50,2 eV) [105]. Este desplazamiento a menor energía de ligadura ya ha sido apuntado anteriormente en el nivel del Cu 2p, y puede sugerir que se está dando una interacción entre las especies presentes en el sistema catalítico, como también lo indica la presencia de las fase de CeMg<sub>3</sub> o Cu<sub>4</sub>MgO<sub>5</sub> indicadas en el difractograma de rayos X (Figura 6.13.). En cuanto a la energía de ligadura para el Ca 2p<sub>3/2</sub> es de 346,9 eV que se asigna a CaCO<sub>3</sub> [105] y para el La 3d<sub>5/2</sub> se tiene un pico muy ancho con dos componentes, una centrada a 834,1 eV asignable a La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la otra a mayor energía de ligadura (837,4 eV) podría corresponder a la presencia de carbonatos de lantano [106].

**Tabla 6.8.** Energías de ligadura (eV) y relación atómica Cu/Ce del catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> antes y después de reacción, en ausencia y en presencia de distintas bases.

Muestra	Cu 2p <sub>3/2</sub>	Ce 3d <sub>5/2</sub>	Óxido básico (M)	Cu/Ce at.
6,0Cu-CeO <sub>2</sub>	932,4	882,3	-	0,4
6,0Cu-CeO <sub>2</sub> -u	932,0	882,3	-	1,9
6,0Cu-CeO <sub>2</sub> -uK	932,4	882,1	-	2,1
6,0Cu-CeO <sub>2</sub> -uMg	930,9	882,2	48,8 (Mg)	4,2
6,0Cu-CeO <sub>2</sub> -uCa	932,0	882,2	346,9 (Ca)	0,9
6,0Cu-CeO <sub>2</sub> -uLa	932,1	882,1	834,1 (La)	3,9

Referencia C 1s = 284,6 eV; fuente Rayos X, Mg hv = 1253,6 eV; Factor de sensibilidad Cu 2p<sub>3/2</sub> = 4,2; Ce 3d = 10. M representa a Mg 2p, Ca 2p o La 3d<sub>5/2</sub> en cada caso.

Finalmente, es interesante comparar la **relación atómica superficial Cu/Ce** del catalizador antes y después de reacción (valores incluidos en la Tabla 6.8.). Antes de reacción el catalizador presenta una relación Cu/Ce de 0,4. Después de reacción, en ausencia o presencia de base, siempre se registra un aumento de la relación Cu/Ce. En las muestras 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-u y 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uK hay que tener en cuenta que se produce cierta lixiviación de las especies de cerio al medio de reacción, que explicaría el aumento de la relación Cu/Ce. En la muestra 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uMg el aumento de la relación Cu/Ce es mucho más acusado y además se ha descartado la lixiviación del cerio por lo que este aumento indicaría que durante el transcurso de la reacción se ha producido una dispersión del cobre superficial o una migración del cobre desde el interior hacia la superficie del catalizador, de forma que en el catalizador usado se tiene mayor cantidad de cobre expuesto en la superficie.

Por último, de la observación del espectro del nivel del C1s (Figura no mostrada) se deduce que no se han formado depósitos orgánicos sobre la superficie del catalizador que puedan tener relevancia, puesto que los espectros antes y después de reacción en todos los casos son muy similares, presentando la misma intensidad. Además, la técnica de **EGA – MS** fue aplicada puntualmente para analizar alguno de los catalizadores usados y únicamente se registró un leve desprendimiento de los

fragmentos  $m/z = 18$  y  $44$ , asignables a agua y  $\text{CO}_2$ , respectivamente. En conclusión, puede decirse **que la formación de depósitos hidrocarbonosos sobre la superficie del catalizador no es significativa.**

Una vez expuesta la información obtenida de la caracterización del catalizador  $6,0\text{Cu-CeO}_2$  usado en presencia de distintas bases y en su ausencia, se trata de establecer el efecto de la adición de cada base en el comportamiento catalítico del catalizador. Está claro que la adición de  $\text{MgO}$  al medio en la reacción de hidrogenolisis de glicerol favorece la estabilidad del catalizador  $6,0\text{Cu-CeO}_2$  en cuanto a que no se observa la lixiviación de  $\text{Ce}$ , como se deduce de los resultados obtenidos mediante el análisis por ICP-MS del medio líquido tras la reacción, ver Tabla 6.7. Pero además de la mejora de la estabilidad, se observa un efecto positivo en el rendimiento a 1,2-PDO. Este efecto promotor observado puede ser atribuido a **un cambio en el mecanismo de reacción** provocado por la **alcalinización del medio**, de manera que el catalizador  $6,0\text{Cu-CeO}_2$  es más activo y selectivo a 1,2-PDO. Otra explicación posible sería considerar una **promoción estructural del catalizador  $6,0\text{Cu-CeO}_2$  por la presencia de  $\text{MgO}$** . Para explicar los efectos observados (aumento de la estabilidad y efecto promotor) con la adición de  $\text{MgO}$  al medio de reacción y determinar si la mejora del comportamiento catalítico se debe exclusivamente a modificaciones estructurales del catalizador  $6,0\text{Cu-CeO}_2$  o a un cambio en el mecanismo de reacción o a ambos efectos se debe analizar en detalle la información obtenida de la caracterización de los catalizadores usados en ausencia y presencia de bases en el medio de reacción.

Con la **adición de  $\text{MgO}$**  al medio de reacción (experimento 3, Figura 6.11.) se ha visto que se produce un aumento de la conversión de glicerol, acompañado de una ligera disminución de la selectividad a 1,2-PDO. Para poder explicar estos resultados en base a los estudios publicados en la literatura referentes a los distintos mecanismos de reacción de hidrogenolisis de glicerol en función del pH del medio [40, 43, 56, 58, 107] hay que considerar el mecanismo de reacción basado en la deshidrogenación/deshidratación/hidrogenación propuesto por Montassier *et al.* [58] y

posteriormente ampliado por Maris *et al.* [56]. Dicho mecanismo comienza por una deshidrogenación reversible del glicerol para formar gliceraldehído (GA), etapa determinante de la reacción, seguida de la deshidratación y/o reacción retro-aldólica del GA a 2-hidroxiacroleína (2-HA) y/o glicolaldehído (GOA), y finalmente, la hidrogenación de ambos a 1,2-PDO y EG, respectivamente (ver esquema de reacción 1.7. en apartado 1.2.2.1. del capítulo de Introducción). La adición de base puede afectar a la formación de los intermedios de reacción en la ruta propuesta ya que parece ser que la presencia de una base favorece la primera etapa de la reacción: el grupo OH ataca al hidrógeno del carbono 2 del GA, de forma que el grupo hidroxilo de este compuesto puede ser eliminado fácilmente mediante una reacción de deshidratación para formar 2-HA (el ataque se produce al hidrógeno del carbono 2 y no al del carbono 1 del GA porque la acidez del segundo es mucho más débil que la del primero, por esto no se observa la formación de 1,3-PDO). Entonces, el equilibrio reversible deshidrogenación–hidrogenación entre el glicerol y GA se desplaza hacia la formación de GA, por lo que se da el aumento de la conversión de glicerol observado. Por el contrario, se observa una disminución de la selectividad a EG ya que la conversión de GA a GOA es más difícil bajo condiciones básicas [47, 60].

Si el efecto de la adición de MgO se debiera al mecanismo de reacción explicado, también se observaría un efecto promotor cuando se añade **KOH** y el resto de los óxidos básicos, **CaO** y **La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (experimentos 2, 4 y 5 de la Figura 6.11., en cada caso). Sin embargo, en los dos últimos casos se observa una ligera disminución tanto de la conversión de glicerol como de la selectividad a 1,2-PDO. Por tanto, este comportamiento catalítico no puede ser justificado en base a un mecanismo de reacción asistido por el medio alcalino. No obstante, hay que tener presente varias consideraciones: (i) En primer lugar, la posible solubilización de cierta cantidad de calcio en el medio de reacción. (ii) El hecho de que ambos óxidos se han carbonatado, como se ha observado por XRD. Lahr *et al.* [47] encontraron que la actividad se ve más favorecida con la adición de CaO que con CaCO<sub>3</sub>, empleando un catalizador Ru/C (5 % en peso de Ru). (iii) La cantidad molar de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> añadida es inferior a la del resto de las

bases y (iv) además, no se ha realizado una optimización de la cantidad de óxido incorporada como si se ha realizado para el MgO. Este parámetro puede resultar crucial en la actividad catalítica como indicaron Feng *et al.* [46] y ha sido confirmado en este trabajo donde se ha estudiado la optimización de la cantidad de MgO: al añadir 25 mg de MgO se produce un descenso tanto de la conversión de glicerol como de la selectividad a 1,2-PDO, por el contrario, al añadir 100, 200 o 300 mg de MgO se experimenta un aumento de la conversión, siempre acompañado de un descenso de la selectividad a 1,2-PDO. En el caso de la adición de CaO y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no se ha realizado una optimización de la cantidad de base a añadir, por lo que no se puede descartar completamente que tengan un comportamiento similar al encontrado para MgO

En base a estas observaciones y a la falta de evidencias claras no se puede afirmar que la adición de compuestos básicos conduzca la reacción a través de un nuevo mecanismo y esto sea lo que provoca las diferencias observadas en la actividad catalítica. Por tanto, hay que considerar la **información obtenida de la caracterización de los catalizadores usados** mediante las técnicas de XPS y XRD para evaluar la posibilidad de que la incorporación de bases modifique la estructura del catalizador:

- Mediante el análisis de XPS del nivel electrónico **Cu 2p** (Figura 6.14.(a)) se ha observado que en todas las muestras usadas en presencia de bases (tanto líquida como sólida) se ha formado Cu<sup>2+</sup>. Mientras que de acuerdo con el análisis de XRD únicamente se observa esta fase en la muestra usada 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uCa. En las muestras usadas en ausencia de base 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-u, y en presencia de CaO y MgO, es decir 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uCa y 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uMg, respectivamente, se ha detectado Cu<sub>2</sub>O. En conclusión, durante la reacción de hidrogenolisis en presencia de bases se produce la oxidación del cobre metálico a CuO y Cu<sub>2</sub>O.

- Por otro lado, según el espectro del nivel electrónico **Ce 3d** (Figura 6.14.(b)), la muestra usada 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uK presenta mayoritariamente Ce<sup>4+</sup> y cierta cantidad de

Ce<sup>3+</sup>, lo contrario ocurre para las muestras 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-u, 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uCa y 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uLa, en las que se observa mayoritariamente Ce<sup>3+</sup> junto a cierta cantidad de Ce<sup>4+</sup>, mientras que en 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uMg sólo se observa Ce<sup>3+</sup>. En cuanto a la información extraída de XRD, en el catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> activado y en las muestras usadas 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uK y 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uLa se identifican las reflexiones procedentes de CeO<sub>2</sub> lo que apunta a que en el catalizador usado en ausencia de base 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-u y en 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uCa la cantidad de CeO<sub>2</sub> presente sería muy baja por lo que no puede ser detectada y puede que se produzca una disminución de su cristalinidad. También por XRD se ha detectado Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en todas las muestras, exceptuando en 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uK. Es decir, en general se detecta la reducción del CeO<sub>2</sub> a Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante la reacción de hidrogenolisis de glicerol y la extensión de esta reducción depende de la base añadida.

- Según la **relación Cu/Ce calculada por XPS** (Tabla 6.8.), con la adición de un compuesto básico la cantidad de Cu expuesto en la superficie aumenta, es decir, la adición de una base favorece el aumento de la dispersión del cobre durante la reacción.

Según esta información, está claro que existen ciertas evidencias experimentales que son propias de la muestra usada 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>-uMg: (i) según los espectros de XPS únicamente se detecta Ce<sup>3+</sup>, a diferencia del resto de muestras en las que se tiene una mezcla de Ce<sup>3+</sup> y Ce<sup>4+</sup>. Además, según los difractogramas de rayos X, en esta muestra las reflexiones procedentes de Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son más intensas y definidas que en las otras, indicando que dicha especie presenta mayor grado de cristalinidad y se encuentra en mayor proporción. (ii) De acuerdo con XRD parece que se ha formado una serie de fases por interacción del cobre y/o cerio con el magnesio. (iii) Para esta muestra se alcanza la mayor dispersión de Cu, relación Cu/Ce calculada por XPS (Tabla 6.8.), que en el resto de las muestras.

De todas estas diferencias comentadas se deduce que la adición de un compuesto básico al medio de reacción de alguna manera ha provocado cambios en la estructura del catalizador. El conjunto de todas las diferencias encontradas en la

caracterización del catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> usado en la reacción en la que se añadió MgO pueden estar relacionadas con su mejor comportamiento catalítico. En cualquier caso, no se puede afirmar que este efecto promotor sea exclusivo del MgO, ya que sería necesario hacer un estudio más sistemático con los otros óxidos básicos sólidos y KOH, puesto que la cantidad de base añadida parece ser importante. No obstante, las diferencias significativas encontradas en la caracterización del catalizador usado en presencia de MgO en principio hacen pensar que se trata de una promoción estructural del MgO sobre el catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>.

## 6.6.CONCLUSIONES

De la discusión de los resultados más relevantes se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1. En la muestra ternaria Cu-CeZrO con una relación atómica 8:1:1, en la que se ha sustituido parcialmente el Zr por Ce, se ha observado una ligera mejora en el comportamiento catalítico (rendimiento 11,5 %) con respecto al catalizador binario 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> (rendimiento 10,5 %) por el efecto promotor del cerio, siendo el catalizador binario 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> incluso más activo (24 %) y selectivo a 1,2-PDO (90,4%), mostrando un rendimiento del 21,7 %. Este efecto promotor puede ser explicado porque el óxido de cerio facilita la dispersión del Cu y previene su sinterización.
2. Con relación a la estabilidad de los catalizadores en la reacción de hidrogenolisis de glicerol, mientras que el catalizador binario 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> se mostró estable a la lixiviación en el medio de reacción, del catalizador 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> hay que decir que: (i) se ha observado lixiviación de las especies de cerio al medio de reacción y (ii) en el catalizador usado se ha encontrado la oxidación parcial del cobre metálico a Cu<sub>2</sub>O junto con la reducción parcial de CeO<sub>2</sub> a Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
3. La adición de un óxido básico (MgO) al medio de reacción para tener un pH inicial alcalino ha mostrado dos efectos muy relevantes. Por un lado evita la lixiviación del cerio en el medio de reacción mejorando la estabilidad del catalizador. Pero quizá más relevante es el efecto promotor observado, ya que se alcanza un rendimiento a 1,2-PDO de 32,5 %. La cantidad de MgO añadida es importante en dicho efecto promotor, siendo la cantidad óptima bajo las condiciones de reacción empleadas de 200 mg.



4. Este efecto promotor en el comportamiento catalítico del catalizador binario 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> en la hidrogenolisis de glicerol no se ha observado con la adición de otras bases, tanto líquidas (KOH) como sólidas (CaO y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), lo que sugiere que dicho efecto promotor no viene determinado por el hecho de que la hidrogenolisis se realice en medio alcalino sino que parece que es exclusivo del MgO y debe estar justificado por una promoción estructural del catalizador sólido, como se ha confirmado tras la caracterización del catalizador usado.

## 6.7.BIBLIOGRAFÍA

- [1] L. Vivier, D. Duprez, WILEY-VCH Verlag, 654-678.
- [2] B. Zhang, X. Tang, Y. Li, W. Cai, Y. Xu, W. Shen, *Catalysis Communications* 7 (2006) 367-372.
- [3] P. Bera, S. Mitra, S. Sampath, M.S. Hegde, *Chemical Communications* (2001) 927-928.
- [4] P.G. Harrison, I.K. Ball, W. Azelee, W. Daniell, D. Goldfarb, *Chemistry of materials* 12 (2000) 3715-3725.
- [5] W. Liu, M. Flytzanistephanopoulos, *Journal of Catalysis* 153 (1995) 304-316.
- [6] A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, J. Soria, J.C. Conesa, *Journal of Catalysis* 182 (1999) 367-377.
- [7] B. Skårman, D. Grandjean, R.E. Benfield, A. Hinz, A. Andersson, L.R. Wallenberg, *Journal of Catalysis* 211 (2002) 119-133.
- [8] J.B. Wang, D.H. Tsai, T.J. Huang, *Journal of Catalysis* 208 (2002) 370-380.
- [9] X. Wang, J.A. Rodriguez, J.C. Hanson, D. Gamarra, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2005) 428-434.
- [10] M. Pijolat, M. Prin, M. Soustelle, O. Touret, P. Nortier, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 91 (1995) 3941-3948.
- [11] A.L. Alberton, M.M.V.M. Souza, M. Schmal, *Catalysis Today* 123 (2007) 257-264.
- [12] H. Oguchi, T. Nishiguchi, T. Matsumoto, H. Kanai, K. Utani, Y. Matsumura, S. Imamura, *Applied Catalysis A: General* 281 (2005) 69-73.
- [13] X. Qi, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 43 (2004) 3055-3062.
- [14] N.Y. Usachev, I.A. Gorevaya, E.P. Belanova, A.V. Kazakov, O.K. Atal'yan, V.V. Kharlamov, *Russian Chemical Bulletin* 53 (2004) 538-546.
- [15] P. Bera, S.T. Aruna, K.C. Patil, M.S. Hegde, *Journal of Catalysis* 186 (1999) 36-44.
- [16] R. Di Monte, J. Kaspar, *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) 633-648.
- [17] M. Ronning, F. Huber, H. Meland, H. Venvik, D. Chen, A. Holmen, *Catalysis Today* 100 (2005) 249-254.
- [18] M. Saito, K. Tomoda, I. Takahara, K. Murata, M. Inaba, *Catalysis Letters* 89 (2003) 11-13.
- [19] X. Zhang, P. Shi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 194 (2003) 99-105.
- [20] P. Fornasiero, G. Balducci, R. Di Monte, J. Kaspar, V. Sergo, G. Gubitosa, A. Ferrero, M. Graziani, *Journal of Catalysis* 164 (1996) 173-183.
- [21] J.A. Wang, M.A. Valenzuela, S. Castillo, J. Salmones, M. Moran-Pineda, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26 (2003) 879-882.
- [22] T. Nakatani, H. Okamoto, R. Ota, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 26 (2003) 859-863.
- [23] L.C. Meher, R. Gopinath, S.N. Naik, A.K. Dalai, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 1840-1846.
- [24] L. Huang, Y.L. Zhu, H.Y. Zheng, Y.W. Li, Z.Y. Zeng, *Journal of Chemical*

- Technology & Biotechnology* 83 (2008) 1670-1675.
- [25] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, *Applied Catalysis A: General* 244 (2003) 155-167.
- [26] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 296 (2008) 47-53.
- [27] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, H.K. Matralis, J. Batista, S. Hocevar, *Catalysis Letters* 73 (2001) 33-40.
- [28] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, C. Papadopoulou, J. Batista, S. Hocevar, H.K. Matralis, *Catalysis Today* 75 (2002) 157-167.
- [29] D.H. Kim, J.E. Cha, *Catalysis Letters* 86 (2003) 107-112.
- [30] W. Liu, A.F. Sarofim, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Chemical Engineering Science* 49 (1994) 4871-4888.
- [31] E.S. Bickford, S. Velu, C. Song, *Catalysis Today* 99 (2005) 347-357.
- [32] P. Djinojic, J. Levec, A. Pintar, *Catalysis Today* 138 (2008) 222-227.
- [33] Y. Li, Q. Fu, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Applied Catalysis B: Environmental* 27 (2000) 179-191.
- [34] T. Tabakova, V. Idakiev, J. Papavasiliou, G. Avgouropoulos, T. Ioannides, *Catalysis Communications* 8 (2007) 101-106.
- [35] G.R. Rao, H.R. Sahu, B.G. Mishra, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 220 (2003) 261-269.
- [36] S. Hocevar, J. Batista, J. Levec, *Journal of Catalysis* 184 (1999) 39-48.
- [37] W.-J. Shen, Y. Ichihashi, Y. Matsumura, *Catalysis Letters* 83 (2002) 33-35.
- [38] Y. Liu, T. Hayakawa, T. Tsunoda, K. Suzuki, S. Hamakawa, K. Murata, R. Shiozaki, T. Ishii, M. Kumagai, *Topics in Catalysis* 22 (2003) 205-213.
- [39] S. Sato, M. Akiyama, R. Takahashi, T. Hara, K. Inui, M. Yokota, *Applied Catalysis A: General* 347 (2008) 186-191.
- [40] A.K. Kinage, P.P. Upare, P. Kasinathan, Y.K. Hwang, J.S. Chang, *Catalysis Communications* 11 620-623.
- [41] W. Yu, J. Zhao, H. Ma, H. Miao, Q. Song, J. Xu, *Applied Catalysis A: General* 383 73-78.
- [42] B. Blanc, A. Bourrel, P. Gallezot, T. Haas, P. Taylor, *Green Chemistry* 2 (2000) 89-91.
- [43] M. Besson, L. Djakovitch, P. Gallezot, C. Pinel, A. Salameh, M. Vospernik, 2008.
- [44] B. Casale, A.M. Gomez, US5276181 (1994).
- [45] S.P. Chopade, D.J. Miller, J.E. Jackson, T.A. Werpy, J.G. Frye, A.H. Zacher, US6291725B1 (2001).
- [46] J. Feng, *Chemistry letters* 36 (2007) 1274-1275.
- [47] D.G. Lahr, B.H. Shanks, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 42 (2003) 5467-5472.
- [48] S. Wang, *Catalysis Letters* 117 (2007) 62-67.
- [49] M. Balaraju, V. Rekha, P.S.S. Prasad, B.L.A. Devi, R.B.N. Prasad, N. Lingaiah,

- Applied Catalysis A: General* 354 (2009) 82-87.
- [50] J. Chaminand, L. Djakovitch, P. Gallezot, P. Marion, C. Pinel, C. Rosier, *Green Chemistry* 6 (2004) 359-361.
- [51] Y. Kusunoki, T. Miyazawa, K. Kunimori, K. Tomishige, *Catalysis Communications* 6 (2005) 645-649.
- [52] T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, K. Tomishige, *Applied Catalysis A: General* 318 (2007) 244-251.
- [53] T. Miyazawa, Y. Kusunoki, K. Kunimori, K. Tomishige, *Journal of Catalysis* 240 (2006) 213-221.
- [54] M. Schlaf, P. Ghosh, P.J. Fagan, E. Hauptman, R.M. Bullock, *Angewandte Chemie International Edition* 40 (2001) 3887-3890.
- [55] L. Schuster, E. Manfred, US5616817 (1997).
- [56] E.P. Maris, R.J. Davis, *Journal of Catalysis* 249 (2007) 328-337.
- [57] E.P. Maris, W.C. Ketchie, M. Murayama, R.J. Davis, *Journal of Catalysis* 251 (2007) 281-294.
- [58] C. Montassier, J.C. Menezo, L.C. Hoang, C. Renaud, J. Barbier, *Journal of Molecular Catalysis* 70 (1991) 99-110.
- [59] P. Västilä, A.B. Zaitsev, J. Wettergren, T. Privalov, H. Adolfsson, WILEY-VCH Verlag, 2006, 3218-3225.
- [60] D.G. Lahr, B.H. Shanks, *Journal of Catalysis* 232 (2005) 386-394.
- [61] Z. Yuan, P. Wu, J. Gao, X. Lu, Z. Hou, X. Zheng, *Catalysis Letters* 130 (2009) 261-265.
- [62] J.B. Wang, S.C. Lin, T.J. Huang, *Applied Catalysis A: General* 232 (2002) 107-120.
- [63] M. Balaraju, V. Rekha, P.S. Sai Prasad, N. Lingaiah, *Catalysis Letters* 126 (2008) 119-124.
- [64] M.A. Dasari, P.P. Kiatsimkul, W.R. Sutterlin, G.J. Suppes, *Applied Catalysis A: General*, 2005, 225-231.
- [65] I. Furikado, T. Miyazawa, S. Koso, A. Shimao, K. Kunimori, K. Tomishige, *Green Chemistry* 9 (2007) 582-588.
- [66] F. Burriel Martí, *Química analítica cualitativa*, 15<sup>a</sup> ed., Madrid: Paraninfo, 1994.
- [67] C.Z. Yao, L.C. Wang, Y.M. Liu, G.S. Wu, Y. Cao, W.L. Dai, H.Y. He, K.N. Fan, *Applied Catalysis A: General* 297 (2006) 151-158.
- [68] M. Turco, G. Bagnasco, C. Cammarano, P. Senese, U. Costantino, M. Sisani, *Applied Catalysis B: Environmental* 77 (2007) 46-57.
- [69] M. Shimokawabe, H. Asakawa, N. Takezawa, *Applied Catalysis* 59 (1990) 45-58.
- [70] Y. Zhao, K. Tao, H.L. Wan, *Catalysis Communications* 5 (2004) 249-252.
- [71] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids—Principles, Methodology and Applications*, 1999.
- [72] T.H. Fleisch, G.J. Mains, *Applications of Surface Science* 10 (1982) 51-62.
- [73] H.W. Chen, J.M. White, J.G. Ekerdt, *Journal of Catalysis* 99 (1986) 293-303.

- [74] N.S. McIntyre, M.G. Cook, *Analytical Chemistry* 47 (1975) 2208-2213.
- [75] C.D. Wagner, L.H. Gale, R.H. Raymond, *Anal. Chem.* 51 (1979) 466-482.
- [76] C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J.W. Allison, C.J. Powell, J.R. Rumble Jr., *NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (Web Version)*. <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [77] Z. Liu, M.D. Amiridis, Y. Chen, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 1251-1255.
- [78] P. Burroughs, A. Hamnett, A.F. Orchard, G. Thornton, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (1976) 1686-1698.
- [79] E. Jobson, A. Baiker, A. Wokaun, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) 1131-1137.
- [80] J. Nickl, D. Dutoit, A. Baiker, U. Scharf, A. Wokaun, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 97 (1993) 217-228.
- [81] J.R. Sohn, D.C. Shin, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 28 (2007) 1265 - 1272.
- [82] P. Ratnasamy, D. Srinivas, C.V.V. Satyanarayana, P. Manikandan, R.S. Senthil Kumaran, M. Sachin, V.N. Shetti, *Journal of Catalysis* 221 (2004) 455-465.
- [83] Z. Huang, F. Cui, H. Kang, J. Chen, X. Zhang, C. Xia, *Chemistry of materials* 20 (2008) 5090-5099.
- [84] Z. Yuan, J. Wang, L. Wang, W. Xie, P. Chen, Z. Hou, X. Zheng, *Bioresource Technology* 101 (2010) 7088-7092.
- [85] A. Bienholz, F. Schwab, P. Claus, *Green Chemistry* 12 (2010) 290-295.
- [86] A. Bienholz, H. Hofmann, P. Claus, *Applied Catalysis A: General* In Press, Corrected Proof.
- [87] R.B. Mane, A.M. Hengne, A.A. Ghalwadkar, S. Vijayanand, P.H. Mohite, H.S. Potdar, C.V. Rode, *Catalysis Letters* (2010) 1-7.
- [88] Y.C. Bak, J.H. Choi, S.B. Kim, D.W. Kang, *Korean Journal of Chemical Engineering* 13 (1996) 242-245.
- [89] M. Mittelbach, M. Wörgetter, J. Pernkopf, H. Junek, *Energy in Agriculture* 2 (1983) 369-384.
- [90] M.L. Granados, M.D.Z. Poves, D.M. Alonso, R. Mariscal, F.C. Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 317-326.
- [91] M. Di Serio, M. Ledda, M. Cozzolino, G. Minutillo, R. Tesser, E. Santacesaria, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 45 (2006) 3009-3014.
- [92] E. Li, V. Rudolph, *Energy & Fuels* 22 (2007) 145-149.
- [93] S. Sato, R. Takahashi, M. Kobune, H. Gotoh, *Applied Catalysis A: General* 356 (2009) 57-63.
- [94] R.D. Cortright, R.R. Davda, J.A. Dumesic, *Nature* 418 (2002) 964-967.
- [95] R.R. Davda, J.W. Shabaker, G.W. Huber, R.D. Cortright, J.A. Dumesic, *Applied Catalysis B: Environmental* 56 (2005) 171-186.
- [96] A. Wawrzetz, B. Peng, A. Hrabar, A. Jentys, A.A. Lemonidou, J.A. Lercher,

- Journal of Catalysis* In Press, Corrected Proof.
- [97] G. Wen, Y. Xu, H. Ma, Z. Xu, Z. Tian, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 6657-6666.
  - [98] D.C. Frost, A. Ishitani, C.A. McDowell, *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics* 24 (1972) 861-877.
  - [99] S. Murcia-Mascarós, R.M. Navarro, L. Gómez-Sainero, U. Constantino, M. Nocchetti, J.L.G. Fierro, *Journal of Catalysis* 198 (2001) 338-347.
  - [100] A. Wolberg, J.L. Ogilvie, J.F. Roth, *Journal of Catalysis* 19 (1970) 86-89.
  - [101] M. Daturi, C. Binet, J.C. Lavalley, A. Galtayries, R. Sporken, *Physical Chemistry Chemical Physics* 1 (1999) 5717-5724.
  - [102] A.E. Hughes, J.D. Gorman, P.J.K. Patterson, R. Carter, John Wiley & Sons, Ltd., 1996, 634-640.
  - [103] D.R. Mullins, S.H. Overbury, D.R. Huntley, *Surface Science* 409 (1998) 307-319.
  - [104] M. Romeo, K. Bak, J. El Fallah, F. Le Normand, L. Hilaire, John Wiley & Sons Ltd., 1993, 508-512.
  - [105] J.R. Rumble, D.M. Bickham, C.J. Powell, John Wiley & Sons Ltd., 1992, 241-246.
  - [106] J.N. Nudel, B.S. Umansky, E.A. Lombardo, *Applied Catalysis* 26 (1986) 339-351.
  - [107] S. Marincean, L. Peereboom, X. Yaoyan, D.J. Miller, J.E. Jackson, *21st Conference on Catalysis of Organic Reactions*.(Source: *Catalysis of organic reactions*) 115 (2007) 427-436.

## **CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES**





En la presente Tesis Doctoral se ha realizado un amplio estudio sobre distintos sistemas catalíticos binarios basados en cobre en la reacción de hidrogenolisis de glicerol para obtener 1,2-propanodiol en fase líquida. Se ha procedido a la caracterización de dichos catalizadores sólidos frescos y usados, así como el análisis químico del medio de reacción con el propósito de identificar las causas principales de desactivación, y cuando se ha considerado oportuno se ha estudiado su regeneración. Aunque en cada capítulo se han presentado las conclusiones del mismo, a continuación se recopilan de manera agrupada las **conclusiones generales deducidas de los resultados de la presente memoria**, que son las siguientes:

Se preparó un **sistema catalítico basado en Cu-ZnO** que fue estudiado tanto en la reacción de deshidratación de glicerol para obtener acetol como en la reacción de hidrogenolisis de glicerol para obtener 1,2-PDO. En relación a los resultados obtenidos en el estudio de la primera etapa de la reacción de hidrogenolisis, es decir, en la **reacción de deshidratación de glicerol a acetol** mediante destilación reactiva, se puede concluir que:

1. Los catalizadores basados en Cu-ZnO se han mostrado moderadamente activos y selectivos bajo condiciones de operación suaves. Estos resultados sugieren que la actividad catalítica está relacionada con la composición de los catalizadores Cu-ZnO, de forma que la conversión de glicerol se puede relacionar con la acidez superficial, mientras que la selectividad a acetol puede ser atribuida al cobre metálico expuesto en la superficie.
2. El catalizador 2,5Cu-ZnO ha resultado ser el más activo y selectivo bajo las condiciones de operación ensayadas, indicando que tanto la composición como el método de preparación ejercen gran influencia en las propiedades físico – químicas finales y por consiguiente, en la actividad catalítica. Este comportamiento se debe principalmente al contacto íntimo entre las especies

de Cu reducido y ZnO y a la mayor cantidad de cobre metálico expuesto en su superficie, donde el tamaño y la naturaleza de las especies de cobre en la superficie ( $\text{Cu}^{+/0}$ ) es relevante.

En cuanto al estudio del sistema Cu-ZnO en la reacción de **hidrogenolisis de glicerol a 1,2-propanodiol**, se encontró que:

3. El mayor rendimiento mostrado por los catalizadores Cu-ZnO en la reacción de hidrogenolisis de glicerol está asociado a un contenido alto o moderado de cobre, 1,0Cu-ZnO, 2,5Cu-ZnO y 6,0Cu-ZnO. Además, mediante la comparación de la muestra obtenida por coprecipitación, 2,5Cu-ZnO, y la obtenida mediante mezcla física, p2,5Cu-ZnO, se ha observado que el comportamiento catalítico puede ser atribuido al contacto íntimo entre las especies de Cu y ZnO, para lo cual el método de coprecipitación es esencial.
4. Se ha observado la lixiviación de las especies de Zn al medio de reacción (XRD, TEM-EDXS, XPS y análisis químico). Durante el primer ciclo de la reacción de reutilización con el catalizador 1,0Cu-ZnO la proporción de especies de Zn lixiviadas es alta, aproximadamente del 80 % respecto del total de especies de Zn lixiviadas después de 5 ciclos de reacción. La lixiviación del Zn se produce debido a un ataque ácido y por la formación de complejos organometálicos entre el Zn con los intermedios de reacción. Esto puede deducirse a partir de la mayor lixiviación de Zn en presencia de ácido láctico frente a la presencia de ácido sulfúrico, a pesar de que la acidez del medio de reacción con este último es superior.
5. La desactivación del catalizador 1,0Cu-ZnO puede ser asociada a los cambios en las especies de cobre durante la reacción. El ensuciamiento de la superficie del catalizador por la formación de depósitos carbonosos puede

ser descartada y la oxidación de las especies de cobre metálico producida durante el primer ciclo de reacción no es la causa más relevante. Sin embargo, la sinterización de las partículas de cobre, facilitada por la lixiviación de las especies de Zn, es la principal causa de desactivación en la reacción de hidrogenolisis de glicerol. Ambos fenómenos son irreversibles por lo que la regeneración del catalizador usado no es un proceso factible.

A la vista de estos resultados, se propuso la sustitución de ZnO por ZrO<sub>2</sub> con el objeto de mejorar la estabilidad de los catalizadores. Las conclusiones que pueden extraerse del estudio del **sistema catalítico basado en Cu-ZrO<sub>2</sub>** en la reacción de hidrogenolisis de glicerol son:

6. Los catalizadores con mayor contenido de cobre, es decir 2,5Cu-ZrO<sub>2</sub> y 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, son los que mejor comportamiento catalítico presentan en la hidrogenolisis de glicerol, con una conversión moderada, en torno al 10 %, y alta selectividad a 1,2 PDO, superior al 90 %.
7. Con respecto a la estabilidad del sistema catalítico Cu-ZrO<sub>2</sub> en el medio de reacción, ha sido estudiada para uno de los catalizadores más activos de la serie, como es 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>. Esta muestra es bastante estable durante su uso en la reacción de hidrogenolisis ya que no se detecta lixiviación significativa de los componentes del catalizador en el medio de reacción, sólo se aprecia una ligera reoxidación y sinterización de cobre tras cuatro ensayos. Sin embargo, se observa una clara desactivación del mismo, la cual se atribuye a la formación de depósitos orgánicos sobre la superficie del catalizador.
8. El ensuciamiento por depósitos carbonosos parece localizarse sobre las especies metálicas de Cu ya que la desactivación se debe fundamentalmente a la caída de la selectividad a 1,2-PDO. Esta causa de desactivación es

reversible y se ha demostrado que el catalizador puede ser regenerado mediante un simple tratamiento térmico de reducción recuperando casi un 90 % del rendimiento con respecto al del catalizador fresco.

Con la finalidad de mejorar el comportamiento catalítico de  $6,0\text{Cu-ZrO}_2$  se **incorporó óxido de cerio en su formulación**, obteniendo un catalizador ternario Cu-CeZrO. También se preparó un catalizador binario  $6,0\text{Cu-CeO}_2$ . La información más relevante extraída de este estudio se resume a continuación:

9. En la muestra ternaria Cu-CeZrO con una relación atómica 8:1:1, en la que se ha sustituido parcialmente el Zr por el Ce, se ha observado una ligera mejora en el comportamiento catalítico (rendimiento 11,5 %) con respecto al catalizador binario  $6,0\text{Cu-ZrO}_2$  (rendimiento 10,5 %) por el efecto promotor del cerio, siendo el catalizador binario  $6,0\text{Cu-CeO}_2$  y incluso más activo (24 %) y selectivo a 1,2-PDO (90,4%), mostrando un rendimiento del 21,7 %. Este efecto promotor puede ser explicado porque el óxido de cerio facilita la dispersión del Cu y previene su sinterización.
10. Con relación a la estabilidad de los catalizadores en la reacción de hidrogenólisis de glicerol, mientras que el catalizador binario  $6,0\text{Cu-ZrO}_2$  se mostró estable a la lixiviación en el medio de reacción, del catalizador  $6,0\text{Cu-CeO}_2$  hay que decir que: (i) se ha observado lixiviación de las especies de cerio al medio de reacción y (ii) en el catalizador usado se ha encontrado la oxidación parcial del cobre metálico a  $\text{Cu}_2\text{O}$  junto con la reducción parcial de  $\text{CeO}_2$  a  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ .
11. La adición de un óxido básico (MgO) al medio de reacción para tener un pH inicial alcalino ha mostrado dos efectos muy relevantes. Por un lado evita la lixiviación del cerio en el medio de reacción mejorando la estabilidad del

catalizador. Pero quizá más importante es el efecto promotor observado, ya que se alcanza un rendimiento a 1,2-PDO de 32,5 %. La cantidad de MgO añadida es importante en dicho efecto promotor, siendo la cantidad óptima bajo las condiciones de reacción empleadas de 200 mg.

12. Este efecto promotor en el comportamiento catalítico del catalizador binario 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> en la hidrogenolisis de glicerol no se ha observado con la adición de otras bases, tanto líquidas (KOH) como sólidas (CaO y La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), lo que sugiere que dicho efecto promotor no viene determinado por el hecho de que la hidrogenolisis se realice en medio alcalino sino que parece que es exclusivo del MgO y debe estar justificado por una promoción estructural del catalizador sólido, como se ha confirmado tras la caracterización del catalizador usado.



In the present manuscript an exhaustive study of different binary catalytic systems based on copper has been carried out on the hydrogenolysis reaction from glycerol to obtain 1,2-propanediol in liquid phase. Characterization of fresh and used catalysts, as well as the chemical analysis of reaction have been carried out in order to identify the main causes of deactivation, and when it has been considered appropriate the regeneration process has been studied. Although in each chapter the conclusions have been displayed, next the **general conclusions deduced from the results of the present memory** are compiled and are the following:

A **Cu-ZnO based catalytic system** was prepared and studied in dehydration reaction of glycerol to acetol as well as in the hydrogenolysis reaction of glycerol to 1,2-PDO. In relation to the results obtained in the study of the first step of the hydrogenolysis reaction, it means, the dehydration of glycerol to acetol by reactive distillation, it is possible to conclude that:

1. Cu-ZnO catalysts have shown to be active and selective for glycerol dehydration to acetol under mild conditions by reactive distillation. The results indicate that catalytic activity is associated with the composition of Cu-ZnO catalyst, in which glycerol conversion is due to surface acidity of each sample, whereas acetol selectivity may be attributed to metallic Cu exposed on the surface.
2. The 2.5Cu-ZnO catalyst showed the best catalytic performance indicating that composition and preparation method are essential in the physical-chemistry properties of Cu-ZnO catalysts and their catalytic performance in the glycerol dehydration to acetol. This performance is due mainly to a close contact between reduced Cu and ZnO species and to the amount of metallic copper exposed on the catalyst surface, where the particle size and nature of surface copper species ( $\text{Cu}^{+0}$ ) may also be relevant.

Regarding with the Cu-ZnO catalytic system in the **glycerol hydrogenolysis reaction to 1,2-propanediol**, the main conclusions are the following:

3. Glycerol hydrogenolysis yield is associated to moderate or high Cu content samples, 1.0Cu-ZnO, 2.5Cu-ZnO and 6.0Cu-ZnO. Moreover, by the comparison between coprecipitated, 2.5Cu-ZnO, and physical mixture, p2.5Cu-ZnO, catalysts has been observed that catalytic behaviour can be attributed to a close contact between Cu and ZnO, for which the coprecipitation preparation method is essential.
4. Zn species leaching during the hydrogenolysis reaction progress is important as evidenced by XRD, TEM-EDXS, XPS and chemical analysis. During the first run in the reutilization reaction with the 1.0Cu-ZnO catalyst the proportion of zinc leached is high, reaching ca. 80 % in relation with the total amount of zinc leached after five runs. Zn leaching is produced by an acid attack in the reaction medium and by the formation of an organometallic complex between Zn with reaction intermediates. It is deduced from the amount of Zn leached under the presence of lactic acid, which is higher than under sulphuric acid, despite the acidity of the reaction medium in this last experiment was higher.
5. The observed deactivation of the 1.0Cu-ZnO catalysts should be associated to the changes in the Cu species during the reaction. Fouling of the Cu species by hydrocarbonaceous deposits is ruled out and the oxidation of Cu metallic species produced during the first run is not the more relevant deactivation cause. The copper sintering process, facilitated by the described Zn leaching, is the main reason of deactivation in the glycerol hydrogenolysis reaction. Both phenomena are irreversible and thus the regeneration of the used catalyst is not a feasible process.



In view of these results, the substitution of ZnO by ZrO<sub>2</sub> was proposed with the aim of improving the stability of the catalysts. The conclusions extracted of the study of a **Cu-ZrO<sub>2</sub> based catalytic system** in the hydrogenolysis reaction of glycerol are:

6. The catalysts with higher copper content, 2,5Cu-ZrO<sub>2</sub> and 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>, show the better catalytic behaviour in the hydrogenolysis of glycerol, with a moderate conversion, around the 10 %, and a high selectivity to 1,2 PDO, more than 90%.
7. With respect to the stability of the Cu-ZrO<sub>2</sub> catalytic system in the reaction medium, it has been studied for one of the most active catalysts of the serie, 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub>. This sample is quite stable during its use in the hydrogenolysis reaction since no significant leaching of the components of the catalyst in the reaction medium is detected, however a light reoxidation and sintering of copper after four runs of the reutilization reaction have been observed. Nevertheless, a clear deactivation of the sample is determined, which is attributed to the formation of organic deposits on the surface of the catalyst.
8. The fouling by carbonaceous deposits seems to be located on the metallic Cu species since the deactivation is due mainly to 1,2-PDO selectivity decrease. This cause of deactivation is reversible and it has demonstrated that the catalyst can be regenerated by applying a reduction heat treatment, thus recovering the 86 % of the yield shown by the fresh catalyst.

In order to improve the catalytic behaviour of 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> catalyst, **cerium oxide was added in its formulation**, obtaining a ternary catalyst, Cu-CeZrO. A binary catalyst was prepared 6,0Cu-CeO<sub>2</sub>. The most relevant information extracted is:

9. In the ternary sample Cu-CeZrO with an atomic ratio 8:1:1, a light

improvement in the catalytic behaviour (yield 11.5%) with respect to the binary catalyst 6,0Cu-ZrO<sub>2</sub> (yield 10.5%) has been observed by the promotion effect of cerium, being the binary catalyst 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> even more active (24%) and selective to 1,2-PDO (90.4%), with a yield of 21.7%. This promotion effect can be explained because the cerium oxide facilitates the Cu dispersion and prevents its sintering.

10. Concerning the stability of the binary catalyst 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> in the glycerol hydrogenolysis reaction, the initial structure of the fresh catalyst has modified: (i) leaching of the cerium species to the reaction medium has been observed and (ii) in the used catalyst, the partial oxidation of metallic copper to Cu<sub>2</sub>O along with the partial reduction of cerium oxide (IV) to cerium oxide (III) have been observed.
11. The addition of a basic oxide (MgO) to the reaction medium for an alkaline initial pH has shown two relevant effects. An improvement of the catalyst stability is detected by avoiding the cerium leaching in the medium. Moreover, a promotion effect is seen since a high yield to 1,2-PDO is reached, 32.5%. The amount of MgO added is important in this promotion effect, 200 mg is the optimal amount under the operation conditions employed.
12. The promotion effect in the catalytic behaviour of the binary catalyst 6,0Cu-CeO<sub>2</sub> in the glycerol hydrogenolysis reaction has not been observed with the addition of other bases, liquid (KOH) or solid (CaO and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), which suggests this promotion effect is not due to an alkaline pH. It seems to be exclusive of the MgO and it must be justified by a structural promotion of the solid catalyst, since it has been corroborated after the characterization of the used catalyst.

## *Curriculum Vitae*



**Desirée Durán Martín** obtuvo el Título de Ingeniero Químico por la Universidad de Málaga en 2006. En 2007 consiguió una beca predoctoral del Ministerio de Educación que le permitió iniciar su carrera investigadora en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas, bajo la dirección del Dr D. Rafael Mariscal López. En 2009 obtuvo el Diploma de Estudios Avanzados por la Universidad Autónoma de Madrid en el Departamento de Química Física Aplicada (programa interuniversitario con Mención de Calidad). Ha realizado dos estancias predoctorales en laboratorios de reconocido prestigio internacional. La primera de ellas en el área de catálisis en el *Institute de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement* de Lyon, IRCELYON (Francia) de 12 semanas de duración bajo la supervisión de la Dra. Dña. Catherine Pinel. La otra enmarcada en el área de materiales multifuncionales en el *Swiss Federal Institute of Technology* de Zurich, ETH (Suiza), de 8 semanas de duración bajo la supervisión del Dr. D. Markus Niederberger. Es coautora de 5 publicaciones científicas, 1 publicada en una revista SCI y otras 4 enviadas para su aceptación. Ha participado en 5 congresos con un total de 7 comunicaciones, 4 de ellas en congresos internacionales. Durante su estancia en el Instituto de Catálisis ha participado en 5 Proyectos de Investigación.